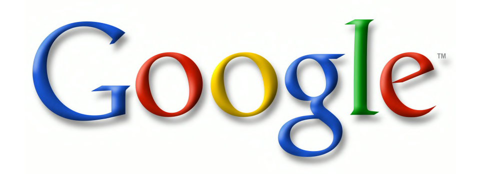






KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

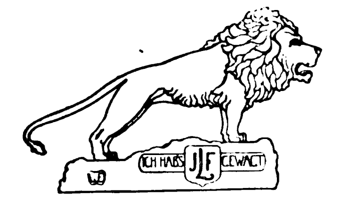
mit Unterstützung von

Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. Arthur **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von

Dr. Richard Escales.

3. Jahrgang.



München 1913
J. F. Lehmann's Verlag.

INHALTS-VERZEICHNIS.

I. Originalarbeiten.

II. Namen-Register.

(Die **fett** gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

III. Sach-Register.

(Die **fett** gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)



VI. Patent-Berichte.

Deutsche Patentanmeldungen.

DeutscheReichspatente.

Englische Patente.

Französische Patente



Oesterr. Patente.

Schweizer Patente.

Belgische Patente.

Amerikanische Patente

# KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien) Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

1. Januar 1913	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	3. Jahrgang Nr. 1

Leinölersatzmittel.

Von Dr. A. v. Unruh, Berlin.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, einen vollkommenen und billigen Ersatzstoff für das Leinöl aufzufinden. Die außerordentlich guten Eigenschaften dieses Oeles, seine ausgedehnte Verwendungsfähigkeit, sein hohes Trockenvermögen und sein Verhalten gegen Farben und mineralische Zusätze lassen einen vollwertigen Ersatz nicht aufkommen. Zudem spielt die Preisfrage der bis jetzt bekannten Ersatzstoffe meistens eine dem Leinöl immer wieder den Vorzug einräumende Rolle, weil dieses bis zu seiner jeweiligen Verteurung gewöhnlich das billigste Oel ist. Es ist daher nicht zu verwundern, daß Verbrauch und Absatz von Leinöl ein ganz eminenter, von Jahr zu Jahr sich steigernder ist, und daß bei dem zeitweise eintretenden Mangel die Preise arg in die Höhe schnellen. Bei solchen Haussen ist dann regelmäßig die Nachfrage und Forschung nach billigeren und dem Leinöl in seinen Eigenschaften möglichst gleichwertigen Oelen eine dringende. Von den vorgeschlagenen Ersatzstoffen kommen hauptsächlich die Surrogate von Leinöl und Leinölfirnis in Betracht, weniger die aus Harzen und fetten Oelen bestehenden Oellacke, welche die Vorteile der Eigenschaften eines Oeles nicht ersetzen können. Es sind dies teils von der Natur fertig gelieferte, teils auf künstlichem Wege, nach besonderen, vielfach patentierten Verfahren hergestellte Produkte.

Eine größere Anzahl wichtiger Ersatzstoffe des Leinöls bieten die übrigen Vertreter der sogenannten „trocknenden, fetten Oele". Das nach älteren Vorschlägen eingeführte chinesische Holzöl (Tungöl) hat in den letzten Jahren immer mehr in die verschiedensten Industriezweige Eingang gefunden und steht als Leinölersatz vor allen anderen Pflanzenölen obenan.

Das chinesische Holzöl stammt aus den Nüssen von Aleuritis cordata, des zu den Euphorbiaceen gehörigen, in Ostasien (China) weit verbreiteten „tung shu"-Baumes. Die Kerne der orangegroßen Nüsse werden zermahlen und ausgepreßt; das dabei aufgefangene Oel wird zur Reinigung filtriert und so in den Handel gebracht. Das kalt gepreßte, nach Europa exportierte Oel (das weiße Tungöl) ist hellgelb und gleicht im Geruch und Geschmack dem Ricinusöl,[1]) während das durch heiße Pressung gewonnene, dunkelbraune, sog. schwarze Tungöl seines unangenehmen Geruches wegen schlecht verwendbar ist und deshalb in seiner Heimat verbraucht wird. Die Chinesen bereiten daraus einen äußerst feinen Ruß, der zur Herstellung von chinesischer Tusche dient. Das chinesische Holzöl besteht der Hauptsache nach aus den Glyceriden der Oelsäure und Elaeomargarinsäure.[2]) Beim Erhitzen auf 280° tritt durch Polymerisation Festwerden der Masse ein. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei der Einwirkung von Ozon oder allmählich auch durch den Einfluß der violetten Strahlen des Lichtes. Ausgezeichnet ist das Tungöl durch sein hohes Trockenvermögen, welches bedeutend größer ist als das des Leinöls. Leinölanstrich trocknet oberflächlich in 24 Stunden, während ein Holzölanstrich teilweise schon nach 7 Stunden trocken ist.[3]) Daher ist das Holzöl zur Herstellung sog. Hart- und Schnelltrockenöle[4]) gut verwendbar. Ferner wird das Holzöl mit Vorliebe für Emaillefarben und fest trocknende Farben verwendet, neuerdings auch zur Herstellung von plastischen Massen, Kautschukersatzmitteln, Isoliermaterialien für elektrotechnische Zwecke, Lanolinersatz usw. In verschiedenen, unter mannigfachen Namen in den Handel gebrachten, gut bewährten Anstrichmitteln, z. B. Rhusollacken, findet sich Holzöl gemischt mit anderen Oelen. Die hervorragende Trockenfähigkeit des Holzöls wird durch seine hohe Viskosität stark beeinträchtigt.[5]) Daher wird es mit anderen Oelen vermischt verwendet, wodurch die Viskosität vermindert wird und die Trockenkraft voll zur Geltung kommt. Der Trockenprozeß verläuft in chemischer Beziehung in derselben Weise wie beim Leinöl.[6]) Dem Leinöl zugesetzt, erhöht das Tungöl

[1]) Zieke-Seligmann, Handbuch der Lack- und Firnis-Industrie 1910, S. 315.
[2]) Lewkowitsch, Technologie der Oele, Fette und Wachse 1905 Bd. II. S. 39.
[3]) Farben-Ztg. XII. S. 247 (1906/07).
[4]) Andés, Farben-Ztg. XVII, S. 2861 (1912).
[5]) Dr. W. Fahrion, Farben-Ztg. XVII. S. 2636 (1912).
[6]) Dr. W. Fahrion, l. c.



dessen Trockenfähigkeit und bewirkt die Bildung von härteren und zäheren Massen und Schichten. Ein alkalibeständiges Linoleum erhält man durch Erhitzen von chinesischem Holzöl auf 180—250° und Vermischen des entstandenen, festen und elastischen Körpers mit Leinöl, einem anderen trocknenden Oel oder Harzöl, das zuvor oxydiert oder festgemacht sein kann (D. R. P. 180621 von Dr. A. Kronstein in Karlsruhe).

Das rohe Holzöl wird beim Eintrocknen unter Abscheidung stearinsaurer Salze trübe und wachsartig. Daher verwendet man es zumeist in gekochtem Zustande, ebenso wie man Leinöl durch Kochen namentlich zur Firnisfabrikation erst gebrauchsfähig macht.[7]) Wegen der schon erwähnten Polymerisationsfähigkeit muß das Kochen unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln erfolgen. Gewöhnlich erhitzt man zuerst bis zum Entweichen des Wassers sehr langsam, um das lästige Schäumen zu vermeiden; alsdann steigert man die Temperatur allmählich auf 200° und erhitzt längere Zeit unter Innehaltung dieser Temperatur. Das so präparierte Standöl ist vorzüglich zur Herstellung von Außenlacken geeignet.[8] Das D. R. P. 211405 des chem.-techn. Laboratoriums Meffert in Wiesbaden schützt ein Verfahren zur Ueberführung von Holzöl in ein lackartig und hart trocknendes Umwandlungsprodukt. Man erhitzt unter beständiger Bewegung des Oeles über die Polymerisationstemperatur und erhält ein Fabrikat, das beim Verdünnen mit Terpentinöl, Benzin usw. ausgezeichnete Lacke liefert. Das D. R. P. 253845 für die „Vernisol", Soc. An., Fabrique de Vernis et Produits Isolants pour l'Industrie Electrique in Vevey (Schweiz) schützt ein Verfahren, welches das Gelatinieren von Holzöl in der Wärme durch Erhitzen des Holzöls in Gegenwart von Naphthensäuren verhindert. Es entsteht ein klares und dickes Oel, das als Leinölfirnisersatz vorzüglich geeignet ist und schnell trocknet. Ein ähnliches Produkt, das für die Lack- und Farbenindustrie verwendbar ist, wird durch Erhitzen von Holzöl mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Kondensationsmitteln hergestellt. (D. R. P. 246443 von Dr. Lilienfeld.) Ein ebenfalls schnell trocknendes Produkt, das besonders gegen äußere Einflüsse, auch gegen Säuren und Alkalien, widerstandsfähig sein soll, wird nach dem D. R. P. 245643 von Lender durch Erhitzen von Holzöl mit den Polymerisationsprodukten des Cumarons und Indens erhalten. Auf die Herstellung eines Firnisses aus Gemischen von Kautschukharz und chin. Holzöl mit einem Verdünnungsmittel bezw. unter Zusatz eines Trockenmittels sowie aus Gemischen von Pontianakharz und Holzöl oder Pontianakharz, einem anderen harzigen Produkt und Holzöl bezieht sich das Ver. Staat. Pat. 900687 von C. Ellis, White Plains N. Y., Vertreter von Ellis-Chalmers Co. — F. Franke[9]) in Kostheim a. Main stellt einen guten Firnisersatz durch 10stündiges Erhitzen einer Mischung von Holzöl, Leinölsäure und Vaselinöl bei 190° oder besser durch Durchleiten von Sauerstoff durch das Gemisch her. Das polymerisierte Holzöl ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Nach dem D. R. P. 114488 von W. Haller in Friedberg i. H. wird es durch Zusammenschmelzen mit Mohn- oder Nußöl für Oellacke usw. wieder verwendungsfähig.

In China und Japan wird das Holzöl zum Anstrich aller dem Wetter ausgesetzten Gegenstände (Dschunken, Fenster, Türen usw.) und zum Wasserdichtmachen von Stoffen benutzt.[10])

[7]) Zieke-Seeligmann, Lack- u. Firnis-Industrie 1910, S. 319.
[8]) L. Bock, Farben-Ztg. XIV, S. 13 (1908/09).
[9]) Farben-Ztg. XVI, S. 434 (1910/11).
[10]) Lewkowitsch, Techn. d. Oele, Fette u. Wachse, Bd. II, S. 43.

Das Holzöl hat sich nur langsam in die Lack- und Farbenindustrie sowie in die Linoleumfabrikation und die verwandten Industriezweige einführen können. Erst nachdem man in den letzten Jahren die richtige Behandlungsweise bei seiner Verwendung erkannt und eingesehen hat, daß das Holzöl nicht in gleicher Weise wie das Leinöl behandelt werden darf, hat man damit die schönsten Resultate erzielt. Auch standen der schnelleren Einführung die hohen Preise im Wege, die erst im letzten Jahrzehnt eine fallende Tendenz aufwiesen und dadurch eine allgemeine Verwendungsmöglichkeit boten.

Eine ganz hervorragende Rolle als Leinölersatz spielt neuerdings das Sojabohnenöl. Dieses sowie die Bohnen des in China und Japan einheimischen, in Britisch-Westafrika, Nordkamerun und Nordamerika angebauten, zu den Papilionaceen gehörigen Strauches Soja hispida werden seit wenigen Jahren in großen Mengen importiert. Eine von Dr. Kematsu[11]) untersuchte Probe Sojabohnenöl enthielt 0,2 % Phytosterni, ca. 12 % gesättigte Fettsäuren, hauptsächlich Stearin- und Palmitinsäure, ca. 80 % ungesättigte Fettsäuren, davon ungefähr 50 % isomere Linolsäure, die eine Oxysäure vom Schmelspunkt 158—159° gibt und 15 % Linolsäure und Oelsäure, Stigmasterin war im Phytosterin nicht nachzuweisen. Matthes & Dahle[12]) fanden in einem Sojabohnenöl 15 % feste, gesättigte (Palmitinsäure) und 80 % flüssige, ungesättigte Fettsäuren (Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure). Die festen Anteile des Unverseifbaren (0,7 %) enthielten Phytosterin (Schmelzpunkt 139° C) und etwas Stigmasterin. Die flüssigen Anteile (sauerstoffhaltige, ungesättigte Verbindungen) zeigten ebenfalls Phytosterinreaktion.

Sojabohnenöl hat hell- bis dunkelgelbe Farbe und baumwollartigen Geruch.[13]) Außer für Speisezwecke und in der Kerzenfabrikation findet es in der Seifenindustrie ausgedehnte Verwendung und hat in dieser das Leinöl fast gänzlich verdrängt. In der Lack- und Firnisindustrie wird es bei geeigneter Behandlung mit gutem Erfolge verwendet. Da es zu den halbtrocknenden Oelen gehört, kommt es dem Leinöl lange nicht gleich. Es steht etwa mit dem Mohn- und Sonnenblumenöl auf gleicher Stufe, die ja für gleiche Zwecke ebenfalls Verwendung finden. Meister[14]) empfiehlt getrenntes Verkochen von Leinöl und Sojabohnenöl im Verhältnis von 2 : 1 und darauf folgendes Vermischen beider Oele. Als Trockenmittel ist Bleimanganresinat geeignet. Besser noch sollen Kobaltsikkative sein. Nach Dr. M. Toch[15]) wird Sojabohnenöl durch Behandlung mit Sauerstoff oder Wasserstoff in ein dem Leinöl gleichwertiges Oel übergeführt, da es von Natur die gleichen Bestandteile besitzt. Die vom Sojabohnenöl gebildete Haut zeichnet sich durch große Elastizität aus. Deshalb wird das Oel von Fabrikanten von Drucktinten, Oelzeug, künstlichen Kautschukgeweben und wasserdichten Stoffen geschätzt.[16]) Mit gutem Erfolg findet auch ein Gemisch von Holzöl mit Sojabohnenöl Verwendung, das sich wie Leinöl verhalten soll. Leismann stellt einen Ersatz für gekochtes Leinöl nach dem Engl. Pat. 1890 von 1911 aus Holzöl, Sojabohnenöl, einem nicht trocknenden Oel, z. B. Rüböl mit oder ohne Zusatz von Tragant oder Leim in wässriger Lösung her. Nach dem D. R. P. 228887 erhält man kautschukähnliche Massen, indem

[11]) Chem. Ztg. XXXV 91, S. 840 (1911).
[12]) Arch. Pharm. 1911, 249, S. 424—426.
[13]) Zieke-Seeligmann, Handb. d. Lack. u. Firnisindustrie 1910, S. 326.
[14]) Farben-Ztg. XVI, S. 2797 (1911).
[15]) Farben-Ztg. XVII, S. 2174 (1912).
[16]) Farben-Ztg. XVII, S. 2174 (1922).

man Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,14—1,40 bei 75—100° auf Sojabohnenöl einwirken läßt, das Produkt mit Alkali nachbehandelt und mit Schwefel erhitzt.

Ein in seinen Eigenschaften dem Leinöl sehr ähnliches Oel ist das Perillaöl, das als Leinölersatz dazu bestimmt zu sein scheint, in kommenden Zeiten eine große Rolle zu spielen. Dieses Oel wird aus dem Samen einer zu den Labiaten gehörigen, in China, Japan und Indien einheimischen Pflanze Perilla ocymoides gewonnen und in der Mandschurei und am Himalaya kultiviert.[17]) Neuerdings hat man auch in Amerika (Ohio) Anbauversuche mit aus Japan bezogenem Samen gemacht.[18]) Außer zu Speisezwecken wird das Oel zur Lack- und Firnisbereitung, zum Wasserdichtmachen von Papier und Stoffen, ferner in der Rotfärberei und zum Ausbringen der letzten Anteile des Japanwachses aus dem Preßkuchen verwendet.[19]) Das Oel hat goldgelbe Farbe und schwach aromatischen Geruch. Das Ohioöl wies den Minzgeruch der Pflanze auf.[18]) Trotz seiner hohen Jodzahl (die höchste von allen trocknenden Oelen) und seinem beträchtlichen Sauerstoffaufnahmevermögen hat es eine nicht so große Trockenfähigkeit wie das Leinöl. Das Perillaöl zeigt die Neigung, beim Anstreichen auf einer Platte Kügelchen zu bilden, so daß man keine gleichmäßige Schicht bekommt. Dies läßt sich durch Erhitzen des Oeles auf 250° vermeiden. Perillaöl liefert eine bessere Haut wie Leinöl, sie ist glatt, glänzend und zähe. Einen gut trocknenden Firnis erhält man durch Zusatz von 3 % harzsaurem Bleimangan (geschm.) zu dem etwa 150° heißen Oel.[20]) Nach Dr. Rosenthal[21]) liefern Kobaltsikkative mit Perillaöl außerordentlich helle und schnell trocknende Firnisse, die ohne Flecken- und Streifenbildung auftrocknen. Der Firnis bildet harte und glänzende Häute und trocknet schneller als gleich behandelter Leinölfirnis. Außerdem sind die aus Perillaöl hergestellten Firnisse und Standöle heller. Diese Vorzüge vor dem Leinöl lassen die Möglichkeit zu, daß das Perillaöl namentlich in der Lack- und Farbenindustrie das Leinöl verdrängen würde, wenn es in erforderlichen Quantitäten zu mäßigeren Preisen wie bisher auf den Markt gebracht werden könnte. Da das Oel beim Eindicken nicht schmierig wird, ist es auch besonders zur Herstellung von Buchdruck- und Lithographenfirnissen[20]) geeignet. — In Japan wird das Perillaöl zur Herstellung von Buchdruckerschwärze sowie für die Lack-, Farben- und Firnisfabrikation verwendet.[21]) Das mit dem Sojabohnenöl betreffs seines Trockenvermögens auf gleicher Stufe stehende Mohnöl wird aus den Samen des Mohnes Papaver somniferum ausgepreßt. Das Oel erster kalter Pressung ist farb- und geruchlos und von angenehmem Geschmack. Das Oel zweiter Pressung ist das geringwertige „rote Mohnöl". Das Mohnöl besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure.[22]) Es findet für Brenn- und Speisezwecke sowie besonders in der Kunstmalerei Verwendung. Das Oel zweiter Pressung wird für technische Zwecke, z. B. in der Seifensiederei, verwendet. Dem Leinöl gegenüber ist das Mohnöl im allgemeinen zu teuer zur Firnisfabrikation. Zur Geschmacksverbesserung wird das Mohnöl häufig mit Sesamöl verfälscht, wodurch die Trockenfähigkeit stark vermindert wird.

Das dem Mohnöl sehr ähnliche und für dieselben Zwecke verwendete Nußöl wird aus den Samen des Walnußbaumes Juglans regia gewonnen. Das Oel kalter Pressung ist farblos und von angenehmem Geruch und Geschmack. Es enthält hauptsächlich die Glyceride der Linolsäure, der beiden Linolensäuren, der Oelsäure, Myristinsäure und Laurinsäure.[23]) Walnußöl ist ein gut trocknendes Oel, findet jedoch seines hohen Preises wegen ebenso wie Mohnöl fast nur in der Kunstmalerei Verwendung. In Frankreich (Dauphiné) werden Isère- oder Levante-Walnüsse in großen Mengen ausgepreßt. Hier wird das Oel für Speisezwecke verwendet und dem Olivenöl vorgezogen.[24]) —

Das als Leinölersatz jetzt vielfach herangezogene Sonnenblumenöl wird aus den Früchten von Helianthus annuus gewonnen. Nach L. Bock[25]) erhält man ein helles und reines Oel durch Erwärmen der Saat vor dem Auspressen mit Dampf. Das so gewonnene Oel bietet ein vorzügliches Leinölersatzmittel, das auch für Speisezwecke Verwendung findet. Das goldgelbe Oel hat angenehmen Geruch und milden Geschmack. Es besteht aus Linoleïn, Oleïn und Palmitin.[26]) Sonnenblumenöl ist ein langsam trocknendes Oel. Trotzdem soll es bei geeigneter Behandlung, z. B. mit leinölsaurem Mangan[27]) einen tadellosen Firnis liefern. Ebenso wie Sojabohnenöl ist das Sonnenblumenöl ein vorzügliches Verschnittöl für Leinölfirnis. Die durch einen höheren Zusatz von Verschnittöl bedingte Veränderung des Trockenvermögens läßt sich durch Zugabe von Tonerdesilikat mehr oder weniger ausgleichen.[28]) —

Das zu den halbtrocknenden fetten Oelen gehörige Maisöl wird ebenfalls als Verschnittöl für Leinölfirnisse vielfach verwendet. Dieses Oel wird aus den Samen der Maispflanze Zea Mays gewonnen. Das Oel erster Pressung hat hellgelbe Farbe und mehlartigen Geschmack. Die festen Fettsäuren des Maisöles bestehen aus Stearinsäure, Palmitinsäure und Arachinsäure und die flüssigen aus Oelsäure und Linolsäure.[29]) Ferner enthält das Maisöl geringe Mengen eines flüchtigen Oeles, welches ihm seinen getreideartigen Geschmack verleiht.[30]) In Amerika wird das Oel in großen Massen als Nebenprodukt fabriziert. Es dient für Speisezwecke und zur Herstellung von Schmierseifen. In den Vereinigten Staaten wird der größte Teil des Oeles für Anstrichfarben verbraucht. Es soll in Verbindung mit Leinöl große Widerstandskraft gegen Oxydation und Dauerhaftigkeit der Farbenstriche hervorrufen.[31]) Zur Herstellung von Firnissen ebenso wie für Speisezwecke wird auch das namentlich in Galizien und Rußland produzierte Hanföl benutzt. Es wird aus den Samen des Hanfes Canabis sativa gewonnen. Das Oel hat grünlich-braune Farbe, eigentümlichen Geschmack und trocknet ziemlich leicht. Es besteht neben den Triglyceriden der Stearinsäure und Palmitinsäure vornehmlich aus Linolsäure neben wenig Linolen- und Isolinolensäure.[32]) Durch Behandlung mit Fullererde entfärbtes Hanföl ist für Firnisse und Farbenanstriche

17) Meister, Farben-Ztg. XVI, Nr. 6, S. 266 (1910/11).
18) Wijs, Chem. Ztg. XXVII. S. 179 (1903).
19) P. Fox, Farben-Ztg. XVII, S. 1654 (1912).
20) Meister, Farben-Ztg. XVI, S. 266 (1910/11).
21) Seifensieder-Ztg. 1910 Nr. 45, S. 1255.
22) Benedikt-Uzer, Analyse der Fette [und Wachsarten IV. Aufl., S. 611.
23) Benedikt-Uzer, Analyse der Fette u. Wachsarten 4. Aufl. S. 608.
24) Chem. Revue über die Fett- u. Harz-Industrie 1905, S. 191 (1905).
25) Chem. Revue über die Fett- u. Harz-Industrie, S. 75 (1909).
26) Benedikt-Uzer, Analyse der Fette und Wachsarten 4. Aufl., S. 616.
27) L. Bock, Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie S. 191 (1905).
28) Farben-Ztg. XVI, S. 1405 (1910/11).
29) Lewkowitsch, Chem. Techn. der Oele, Fette und Wachsarten, 1905, Bd. II, S. 88.
30) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 4. Aufl., S. 623.
31) Andés, Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farben-Fabrikation, S. 95.
32) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 4. Aufl., S. 607.

ganz vorzüglich verwendbar.[33]) Bei Leinölteuerungen ist das Hanföl eines der wichtigsten Ersatzmittel für das Leinöl. —

Ein dem Hanföl in seinen Eigenschaften ähnliches Oel ist das Safloröl, das aus den Samen von Carthamus tinctorius in Indien und Süd-Rußland gewonnen wird. Es hat ein dem Sonnenblumenöl ähnlichen Geschmack und wird daher ebenso wie dieses mit Vorliebe für Speisezwecke benutzt. Das Oel enthält Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure und Linolsäure.[34]) Als ein gut trocknendes Oel kann das Safloröl als ein vorzügliches Surrogat des Leinöls dienen.[35]) —

Zu den schwach trocknenden Oelen gehört das Nigeröl, das aus den Samen der in Indien sowie jetzt auch in Deutschland kultivierten Pflanze Guizotia oleifera gepreßt wird. Das Oel hat gelbe Farbe, nußartigen Geschmack und findet hauptsächlich als Leinölersatz Verwendung. Ferner dient es zur Seifenfabrikation, für Speise- und Brennzwecke und als Verfälschungsmittel für Rüböl, dem es in seinem Verhalten ähnelt. —

Sehr gut trocknende und deshalb als Leinölersatz gut verwendbare Oele sind das Bankulöl und das Zedernußöl. Ersteres wird aus den Samen von Aleuritis moluccana auf den Südseeinseln gewonnen. Das hellgelbe Oel hat angenehmen Geruch und milden Geschmack. Wegen seiner Seltenheit im Handel wird es als Ersatz für Leinöl nur selten verwendet. Das Zedernußöl aus den Nüssen der sibirischen Zirbelkiefer Pinus cembra ist ebenfalls gelb gefärbt und von angenehmem Geruch und Geschmack. Es enthält Palmitinsäure, Linolsäure und sehr wenig Linolen- und Oelsäure.[36]) Als Leinölersatz kommt ferner das aus den Samen des Kürbisses Curcubita pepo gewonnene Kürbiskernöl in Betracht. Das Oel hat grünlich-fluoreszierende rote Farbe, angenehmen Geschmack und Geruch.[37]) Es ist ausgezeichnet durch seine hohe Trockenfähigkeit, leider aber steht seiner ausgedehnten Verwendung als Leinölersatz der hohe Preis im Wege. Es dient hauptsächlich als Speise- und Brennöl.

[33]) Meuter, Chem. Revue für die Fett- und Harz-Industrie, XVII, Heft 6, S. 141.
[34]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, Oele und Wascharten, 4. Aufl., S. 607.
[35]) Lewkowitsch, Chem. Techn. der Oele, Fette und Wachsarten 1905, Bd. II, S. 58.
[36]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, Oele und Wachsarten, 4. Auflage, S. 604.

Als Ersatz für Leinöl in der Seifenfabrikation wird auch das Leindotteröl benutzt. Es stammt aus den Samen von Myagrum Sativum oder Camelina Sativa (Crucifere). Das Oel ist goldgelb, von stechendem Geruch und Geschmack. Es gehört zu den schwach trocknenden Oelen, enthält die Glyceride der Linolsäure, Oelsäure, Palmitinsäure und Erucasäure[38]) und zeigt ähnliche Eigenschaften wie die trocknenden Oele. Es wird ebenfalls für Speise- und Brennzwecke benutzt.

Nach Harrington und Tilson[39]) soll sich auch das Baumwollsamenöl (Cottonöl) zur Firniserzeugung verwenden lassen. Dieses zählt zu den halb trocknenden Oelen und wird aus den Samen der in Aegypten, Indien und Nordamerika angebauten Baumwollstaude Gossypium herbaceum gewonnen. Das Oel ist gelb und von schwach nußartigem Geschmack. Es dient hauptsächlich für Speisezwecke und schlechtere Qualitäten zur Seifenfabrikation. Das Cottonöl besteht in der Hauptsache aus den Triglyceriden der Palmitinsäure, Oelsäure und Linolsäure und wenig Linolensäure.[40])

Auch das Erdnußöl (Arachisöl) hat man versucht als Leinölersatz in die Firnis- und Farbenfabrikation einzuführen. Das Oel wird aus den Samen der Erdnuß Arachis hypogaea (Leguminose) gewonnen und enthält Palmitinsäure, Arachinsäure, Lignocerinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Hypogaeasäure und Linolsäure.[41]) Es ist nahezu farblos und von angenehmem Geschmack. Das Oel erster Pressung dient zu Speisezwecken und zur Verfälschung von Olivenöl. Die Oele zweiter und dritter Pressung werden zur Seifenfabrikation verwendet.

[37]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, Oele und Wachsarten, 4. Aufl.
[38]) Benedikt-Ulzer, l. c., S. 621.
[39]) Benedikt-Ulzer, l. c., S. 640.
[40]) Benedikt-Ulzer, l. c., S. 629.

(Schluß folgt.)

Das Speziallaboratorium für Gummifabriken.

Von Dr. R. Ditmar, Graz

Noch vor zirka 10 Jahren hatten nur einige wenige ganz große Gummiwerke ihr chemisches Laboratorium. Die Koagulation des Kautschukmilchsaftes (Latex) erfuhr durch die Entdeckung neuer kautschukliefernder Pflanzen (besonders in Afrika) und durch die moderne Plantagenwirtschaft (Ceylon) wesentliche Veränderungen. An Stelle der alten natürlichen Koagulationsmethoden traten neue chemische Methoden; diese befanden und befinden sich häufig erst im Versuchsstadium. Der durch diese Verfahren erhaltene Rohkautschuk wurde zur Orientierung der Plantagenbesitzer auf den Markt gebracht und erwies sich häufig als unbrauchbar. Die an die Gummifabriken gelieferten Zusätze und Füllmittel (anorg. Zusätze, Faktis, Regenerate etc.) erwiesen sich vielfach als gefälscht, stark verunreinigt oder sonst nicht entsprechend. Dieser Mangel an Standartmustern führte den Gummifabrikanten zur Einsicht, daß eine Prüfung des in der Gummiindustrie benötigten Rohmaterials unerlässlich ist. Eine Folge davon war die Errichtung von öffentlichen Speziallaboratorien (Graz, Berlin, Boston), in welchen die Fabrikanten ihre Materialien unter ständiger Kontrolle haben. Das allein genügte aber nicht. Die Gummifabrikanten wollen einzelnen Speziallaboratorien nicht alle ihre Angelegenheiten preisgeben und schritten daher zur Errichtung eigener Untersuchungslaboratorien, in welchen ihre Rohprodukte chemisch, ihre fertigen Waren chemisch und mechanisch untersucht werden. Für diese Laboratorien waren Spezialchemiker notwendig; mit den an den Hochschulen und allgemeinen Fachschulen ausgebildeten Chemikern ist in der Praxis wenig anzufangen; deshalb wurden Spezialkautschukschulen errichtet, die erste in Graz, eine weitere in Boston. Schließlich erweiterten einzelne Materialprüfungsämter ihre Prüfungsabteilungen auch für die Kautschukprüfung (Groß-Lichterfelde b. Berlin). Schwere Verirrungen dabei, besonders bei den mechanischen Prüfungsmethoden an fertigen Vulkanisaten sind selbstverständliche Begleiterscheinungen stürmischer Entwicklungen. Die moderne Kolloidchemie wird wieder manches aufklären und gutmachen, was im ersten Sturme durch

falsches, einfaches Uebertragen mechanischer Prüfungsmethoden von Kristalloiden auf Kolloide geschehen ist. Dadurch, daß der Fabrikant bei Fehlattesten öfters das Opfer war, wird er sich selbst energisch wehren und zur Errichtung eigener Speziallaboratorien schreiten. Um ihm Lehrgeld zu ersparen, sollen hier einige Erfahrungen wiedergegeben werden, welche bei der Errichtung solcher Laboratorien gemacht wurden. Ein Speziallaboratorium braucht vieles nicht, was einem so gerne von Laboratoriumeinrichtungsfirmen aufgeschwätzt wird, und braucht so manches, was diese Firmen gar nicht liefern können.

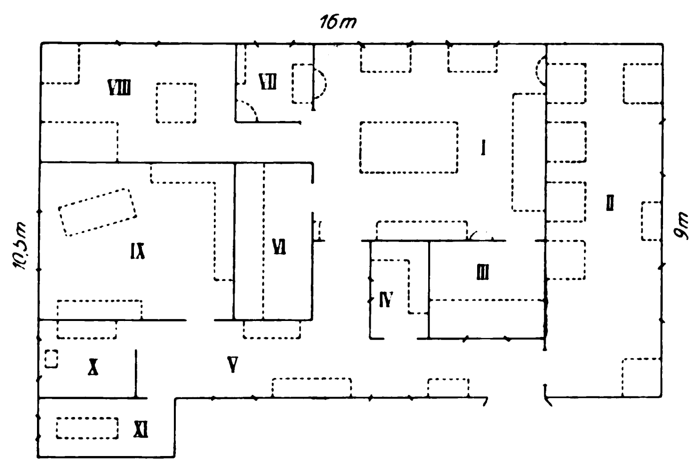
Jedes Speziallaboratorium hat seinen typischen Geruch, der sich in vielen Fällen nicht genau präzisieren läßt, weil die verschiedenen Einzelgerüche einen kombinierten Geruch geben. So haben rein analytische Laboratorien ihren ganz charakteristischen Geruch, ebenso die Laboratorien der Farbwerke usw. Das Kautschuklaboratorium riecht gewöhnlich nach verbranntem Gummi. Dieser Geruch übertönt alle anderen Gerüche und wird stark von den Einrichtungsgegenständen adsorbiert, weshalb er für ein Kautschuklaboratorium charakteristisch ist. Die Trennung der anorganischen Zusätze von den organischen erfolgt bekanntermaßen unter anderem durch Veraschung, dabei verbrennt der Gummi, was den typischen Geruch zur Folge hat, wenngleich auch unter dem Abzuge verascht wird. Zu diesem vorherrschenden Geruch nach verbranntem Kautschuk gesellt sich der Geruch nach Pyridin (zur Bestimmung des Teergehaltes), der Geruch nach Anisol und anderen Aufschlußmitteln. Früher rochen die Gummilaboratorien sehr stark nach Nitrobenzol; von diesem ist man heute abgekommen.

Wie das Spezialgummilaboratorium seinen typischen Geruch besitzt, so hat es auch seine spezielle Einrichtung, die sich wesentlich von den Einrichtungen anderer Laboratorien unterscheidet. Das Kautschuklaboratorium soll womöglich nicht im direkten Zusammenhange mit der Gummifabrik sein, es soll frei im Fabrikhofe stehen, so daß von allen Seiten Licht zuströmen kann. Es ist zu vermeiden, daß es sich in der Nähe von Kaltvulkanisieranlagen befindet, auch der Staub der Zusätze und Hilfsstoffe für die Mischungen und die Feuchtigkeit der Vulkanisierräume ist dem Laboratorium nicht zuträglich.

Es ist vorteilhaft, das Laboratorium zu unterkellern; in den Keller gehört ein feuersicherer Raum zum Aufbewahren der in ziemlich großer Menge zur Verwendung gelangenden feuergefährlichen Stoffe. Das Laboratorium soll womöglich in jedem Raume Oberlicht haben, mit Zentralheizung ausgestattet und mit einem elektrischen Licht- und Kraftanschluß versehen sein. Außerdem ist dafür zu sorgen, daß sich mehrere direkte Wasserleitungsrohre im Laboratorium befinden, so daß man nicht immer mit den Vakuumpumpen und mit dem Gebläse Schwierigkeiten bekommt, so oft man mehrere Wasserhähne aufdreht. Auch mehrere Gaszuleitungsrohre (Nutzgas) sind erwünscht. In den Arbeitsräumen bewährt sich ein Asphaltboden sehr gut.

Im Nachfolgenden soll ein Kautschuklaboratorium beschrieben werden, welches für 1—3 Chemiker, eine Hilfskraft und einen Diener berechnet ist. Ein solches Laboratorium hat ungefähr einen Flächenraum von 16 m × 9 m. Aus obenstehender Skizze ist die Einteilung ersichtlich:

I. Chemisches Laboratorium.
II. Spezial-Maschinenraum.
III. Stinkzimmer.
IV. Präparatenkammer.
V. Gang.
VI. Verbrennungsraum.
VII. Waschzimmer.



Das Speziallaboratorium für Gummifabriken.

VIII. Spezial-Apparatenraum.
IX. Studierzimmer und Bibliothek.
X. Wagzimmer und Mikroskopierzimmer.
XI. Dunkelzimmer.

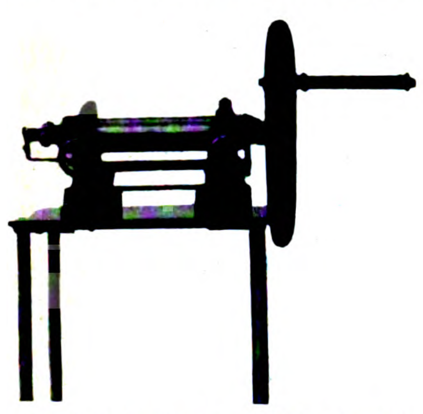
Raum I. Im Laboratorium sind die Abzüge in die Fenster eingebaut, sie werden am besten aus Holz hergestellt und mit Blei ausgekleidet. Am Abend erfolgt die Beleuchtung durch eine elektrische Lampe, welche zwischen den beiden Abzügen angebracht ist. Die Gasrohre liegen womöglich außerhalb des Abzuges, so daß man zum Hahn dazu kann falls im Abzug Feuer ist. Ein zweiter länglicher Abzug befindet sich an der Wand des Stinkzimmers. In diesem Abzuge werden dauernd die Soxhletapparate auf einer länglichen Batterie von Wasserbädern untergebracht. Diese spielen eine Hauptrolle im Kautschuklaboratorium. Nachdem dieselben fast ununterbrochen im Gebrauch sind, ist der Abzug sehr anzuraten, weil man sonst den ganzen Wasserdampf der Wasserbäder ins Laboratorium bekommt. Der zweieinhalb Meter lange Experimentiertisch enthält eine Etagere für Reagenzien usw. Außerdem sollen 5 Gashähne, 3—4 Wasserhähne und eine Wasserstrahlpumpe vorhanden sein. Auch ein elektrischer Anschluß und ein kleiner Motor für ein Rührwerk wird zweckmäßig am Experimentiertisch angebracht. In der Mitte des Laboratoriums befindet sich ein Destillationstisch mit einem eventuellen Abzug nach unten. Da sehr häufig feuergefährliche Flüssigkeiten abzudestillieren sind, ist es zweckmäßig in einem der beiden Abzüge am Fenster eine Dampfleitung anzubringen, welche sich in ein Wasserbad einleiten läßt. Außerdem enthält das Laboratorium noch 3 Waschbecken und eine Stellage für feuergefährliche Flüssigkeiten. An den Wänden befinden sich einige größere Trockenschränke mit Reguliervorrichtungen für einen konstanten Gasdruck. Die Reagenzflaschen werden zweckmäßig numeriert und ebenso auch die dazugehörigen Stöpsel, wodurch Verwechslungen vermieden werden. Die Aufschriften werden am besten in das Glas eingeätzt.

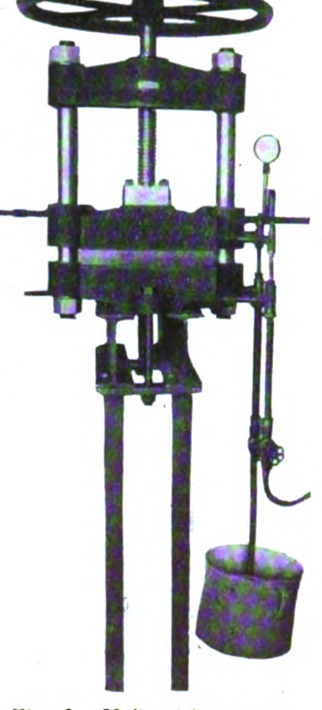
Raum II. Hier werden Maschinen und Apparate untergebracht, welche zu den speziellsten Einrichtungen eines Kautschuklaboratoriums gehören, und die man sonst in keinem anderen Laboratorium vorfindet. Es sind dies ein kleines Laboratoriumswaschwalzwerk zum Bestimmen des Waschverlustes eines Rohkautschuks. Solche Maschinen werden gebaut von den Firmen: Harburger Eisenwerk A.-G. Harburg a. E., C. G. Haubold jr. Maschinenfabrik, Chemnitz, Sachsen, Fr. Schwabenthan & Co., Maschinenfabrik, Berlin, J. Robinson & Co., Springfeld Lane Ironworks, Greengate, Salford, Manchester, Gebrüder Arndt, Eisenwerk, Berlin, Robert Warner & Co., Ltd., London, Francis Shaw & Co., Bradford, Manchester, David Bridge & Co., Castleton, Manchester.



Weiters ein kleines Laboratoriums-Mischwalzwerk zur Herstellung der Versuchsmischungen, zwei kleinere Vulkanisierkessel mit Dampfzuleitung und eine Vulkanisierpresse.

Außerdem ist es angezeigt, einen kleinen 3-Walzen-Kalander einzustellen. Zwischen den Fenstern befindet sich ein





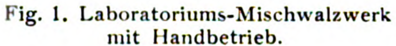


Fig. 1. Laboratoriums-Mischwalzwerk mit Handbetrieb.

Fig. 2. Vulkanisierpresse.

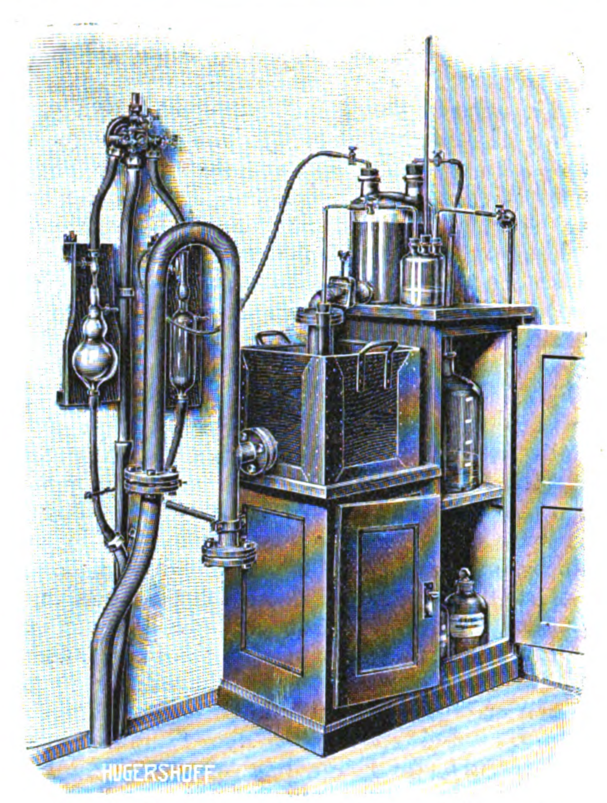


Fig. 3. Koch'scher Schwefelwasserstoff-Apparat

Kasten zum Aufbewahren der Formen, welche man am besten aus Eisen oder Zink herstellt. Zweckmäßig läßt man sich in den Formen gleich Ringe von verschiedener Größe ausdrehen, so daß man die fertig vulkanisierten Proben direkt auf den Reißapparat bringen kann, um Festigkeitsmodul und Tragmodul zu bestimmen.

Raum III. Das Stinkzimmer ist mit einem großen Abzug zu versehen, unter welchem die verschiedenen Experimente ausgeführt werden, welche einen üblen Geruch verbreiten, z. B. die Herstellung der Kautschuknitrosate und des Kautschukbromids. Das Stinkzimmer ist zweckmäßig mit einer doppelten Tür zu versehen. Im Stinkzimmer ist auch ein kontinuierlich wirkender Schwefelwasserstoff-Apparat anzubringen; ein gutes System dieser Art wird von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig unter dem Namen Kochscher Schwefelwasserstoff-Apparat in den Handel gebracht. Derselbe ist in nachstehender Figur 3 abgebildet.

Alle Zuleitungsrohre, Hähne, Türschnallen, Griffe etc. sind durch Lacküberzug vor chemischen Angriffen zu schützen. Unter dem Abzug befindet sich ein größeres Waschbecken, in das man die stinkenden Flüssigkeiten gleich entleeren kann, ohne sie erst in einen anderen Raum bringen zu müssen.

Raum IV. Der Präparatenraum IV enthält Stellagen, auf welchen die Vorräte an Chemikalien untergebracht werden.

Raum V. Im Gange werden einige Kästen für die Garderobe und zum Aufbewahren der Apparate aufgestellt.

Raum VI enthält einen langen mit einer Eternitplatte versehenen Verbrennungstisch, über welchem sich ein Abzug befindet zum Ableiten der Verbrennungsgase der Brenner und der Wärme. Man arbeitet zweckmäßig mit einem Dennstedtschen Verbrennungsofen, der verhältnismäßig wenig Aufsicht braucht und gute Resultate gibt.

Raum VII. Der Waschraum wird zweckmäßig vom Laboratorium getrennt. An einer Seite werden Trockenstellagen mit schräg gestellten Hölzern angebracht zum Anhängen und Trocknen der gewaschenen Gläser. Sämtliche Waschmuscheln werden aus Steingut angefertigt, ebenso die Ablaufrohre.

Raum VIII. Im Spezial-Apparatenraum werden eine elektrische Zentrifuge, ein Reißapparat und eine Schüttelmaschine aufgestellt. Diese drei Vorrichtungen sind für ein Kautschuklaboratorium unerläßlich und gehören zu den charakteristischen Einrichtungen eines solchen. Ohne Zentrifuge kann man in einem Laboratorium nicht arbeiten, in welchem man es ununterbrochen mit kolloiden Lösungen zu tun hat.[1]) Als Schüttelapparat ist ein solcher zu wählen, der gleichzeitig mit einer Heizvorrichtung versehen ist, wie ihn Fig. 4 zeigt.

Die Reißmaschine stellt einen der wichtigsten Apparate im Kautschuklaboratorium vor. Zu empfehlen ist das bekannte Dynamometer von Pierre Breuil in Paris, der Reißapparat von Schopper-Dalén in Leipzig und der Reißapparat von Jacques Guggen-

[1]) R. Ditmar. „Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze." Hartleben, Wien (1909). Hinrichsen und Memmler. „Der Kautschuk und seine Prüfung." S. Hirzel, Leipzig (1910).

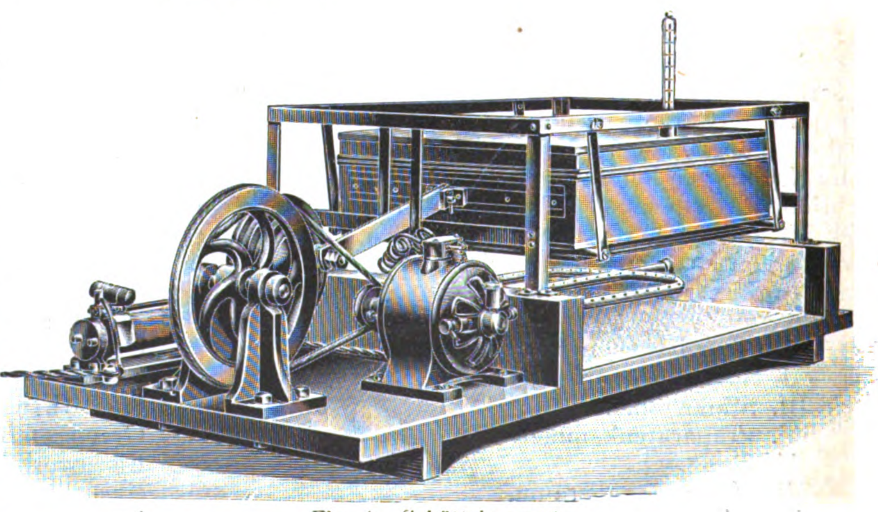


Fig. 4. Schüttelapparat.

heim & Co. in Basel. Außerdem gehören in diesen Raum noch einzelne Spezialapparate, wie der Mai'sche Abnutzungsapparat, eine Uviollampe zur Herstellung von ultravioletten Strahlen zur Prüfung von Ballonstoffen, der Abnutzungsapparat von A. Martens, Pneumatik-Prüfungsapparate,[2]) Schopper's Dickenmesser „Automatik", Schopper's Festigkeitsprüfer für Gewebe und Stoffe, Gasdurchlässigkeitsapparat für Ballonstoffe, das Kautschukviskosimeter von Paul Altmann, Berlin, der Ditmar'sche Durchreißapparat für kaltvulkanisierte Gummiartikel, der Altmann'sche Aufschlußkessel, der Ditmar'sche Oxydationsofen zur Bestimmung der Oxydierbarkeit von Mischungen, hydrostatische Wagen, der Ditmar'sche Guttapercha-Erweichungsbestimmungsapparat, Durchschlagsapparate usw.

Raum IX. In Raum IX befindet sich ein Schreibtisch zum Anstellen der Berechnungen, ein Kasten zum Aufbewahren der Mischungsbücher etc. und Stellagen für die Bibliothek. Die für den Kautschukfachmann notwendigen Bücher und Zeitschriften finden sich aufgezeichnet im Werke „Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze." Außerdem sind noch folgende inzwischen erschienenen Werke zu empfehlen: „Der Gummitechniker" früher Handbuch der Gummiwarenfabrikation, Werner Esch, Hamburg 1910, Selbstverlag d. Verfassers. — India Rubber and its Manufacture. Hubert L. Terry F. I. C. Archibald Constable & Co. Ltd., London, 1907. — Der Kautschuk und seine Prüfung. F. W. Hinrichsen und K. Memmler. Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1910. — Analyse du Caoutchouc et de la Gutta-Percha. Maurice Pontio, Gauthier Villars-Masson et Cie., Paris. — Le Caoutchouc, Amédée Fayol, Librairie polytechnique Ch. Béranger, Editeur. Paris et Liége, 1909, — Gummireifen und alles darauf Bezügliche von Pearson, bearbeitet von R. Ditmar. Verlag A. Hartleben, Wien-Leipzig, 1910. — Die Synthese des Kautschuks. R. Ditmar, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1912. — Der Kautschuk. Eine kolloidchemische Monographie. R. Ditmar, Verlag Julius Springer, Berlin, 1912. — Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 3. Bd. G. Lunge. Verlag Julius Springer, Berlin. — Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in 2 Bdn. F. P. Treadwell. Franz Deuticke, Leipzig-Wien. — Gummizeitung, Berlin. — Kunststoffe, München. — Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. — Das Materialprüfungswesen von F. W. Hinrichsen.

[2]) R. Ditmar. „Gummireifen und alles darauf Bezügliche." Hartleben, Wien, (1910).

Raum X. Im Raum X befinden sich 2 Präzisionswagen auf einer Konsole, die in die Wand eingelassen ist. Von analytischen Wagen sind zu empfehlen: Die Wagen von F. Sartorius in Göttingen, Paul Bunge in Hamburg-Eilbeck, Albert Rueprecht in Wien und von Kuhlmann. In diesem Raume gelangt auch das Mikroskop auf möglichst niedrigem Tische zur Aufstellung. Die besten Mikroskope erhält man bei Karl Zeiß in Jena und bei C. Reichert in Wien. Das Mikroskop ist unbedingt für Ultramikroskopie einzurichten. Ein Paraboloid-Kondensor oder noch besser ein Cardioid sind anzuschaffen. Die Wagen sind von oben durch elektrisches Licht zu beleuchten. Für das Mikroskop empfiehlt sich ein Zeiß'scher Beleuchtungsapparat.

Raum XI. Im Dunkelzimmer, welches eventuell auch gleichzeitig als photographische Dunkelkammer eingerichtet werden kann, die in einer jeden Fabrik gebraucht wird, ist ein Polarisationsapparat aufzustellen zur Bestimmung der Drehung der Kautschukharze, um eventuelle Schlüsse auf die Kautschuksorte zu ziehen.

Die sonstigen gewöhnlichen Einrichtungsgegenstände wie Reagenzgläser, Exsikkatoren, Glastrichter, Porzellanschalen, Tiegel, Bechergläser etc. etc., wie sie in jedem chemischen Laboratorium gebraucht werden, bezieht man am besten von irgend einer Fabrik für Laboratoriumsbedarf, so z. B. von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin, W. J. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, Franz Hugershoff, Leipzig, Paul Altmann, Berlin usw. — Die Chemikalien für die Reagenzien müssen absolut rein sein und ist es empfehlenswert, dieselben von E. Merck in Darmstadt, C. A. F. Kahlbaum, Berlin, R. Schering, Berlin, E. de Haën, Chemische Fabrik, Seelze bei Hannover, oder Schuchart in Görlitz zu beziehen. — Filtrierpapiere, Filter etc. erhält man in vorzüglichen Qualitäten bei Karl Schleicher & Schüll in Düren a. Rh. und Max Dreverhoff in Dresden.

Das Linoleum.

Von Dozent Dr. Richard Schwarz in Wien.[1])

Mit der Entwicklung und Veredlung der Kulturbedürfnisse laufen die Anforderungen, die menschlichen Behausungen — deren Ausgestaltung ja einen sehr bedeutenden Einfluß auf Gesundheit, Sittlichkeit und das Familienleben ausübt — nach dem neuesten Stande der Wissenschaft und Technik möglichst hygienisch und praktisch einzurichten, parallel. Neben der Inneneinrichtung bildet die richtige Wahl des Fußbodenbelages die Sorge der Hausfrau, des viele Räumlichkeiten besitzenden Geschäftsmannes, des Hoteliers, der zur Durchführung öffentlicher Bauten bestellten Behörden usw.

Die gewöhnlichen Teppiche, die als gewirkte, geknüpfte, gestickte oder gewebte Decken zum Belegen des Fußbodens sowie zur Bekleidung der inneren Wände und Möbel dienen, sind bekanntlich aus Kuh- oder Ziegenhaaren, Schafwolle, Baumwolle, Jute und anderen meist billigen Textilmaterialien hergestellt. Diese Teppiche haben nun zwei hervorstechende Nachteile, denen zufolge sie in den letzten Jahren die Konkurrenz eines anderen Fußbodenbelages mächtig zu spüren bekamen. Sie sind nur schwer sauber zu halten und ihre Abnützung ist eine verhältnismäßig recht schnelle. Die Reinhaltung solcher Textilteppiche ist deshalb eine schwierige, weil diese geradezu berufen sind, allen in die Wohnräume gebrachten Staub und in Verbindung damit die dem menschlichen Organismus gefährlichsten Krankheitserreger in sich aufzunehmen. Die Entfernung des in ihnen eingedrungenen Staubes kann nur durch gründliches Klopfen und Bürsten erfolgen, d. h. durch Arbeiten, die bei sogenannten Spannteppichen (kompletten Zimmerbelagen) wegen der Umständlichkeiten sehr selten, bei größeren Teppichen schon wegen der hiefür nötigen Zeit kaum täglich zu bewerkstelligen sind, ganz abgesehen von dem Schaden, den solche Teppiche bei dieser wiederholten Reinigungsarbeit erleiden. In neuester Zeit ist allerdings durch die „Staubsauger" eine gründlichere und schonungsvollere Reinigung dieser Teppiche möglich; der allgemeinen Anwendung dieser Vorrichtungen stehen aber noch der hohe Anschaffungspreis, bezw. die hohen Kosten dieses Reinigungsverfahrens entgegen.

Daß schon die normale, durch das Begehen des aus genannten Textilfasern erzeugten Fußbodenbelages ver-

[1]) Nach einem im Oesterreichischen Chemiker-Verein am 23. November 1912 gehaltenen Vortrag.



ursachte Abnützung eine recht große ist, ist eine allgemein bekannte Tatsache und erübrigt es sich daher, hierüber des näheren zu sprechen. Dieser Abnützungsgrad steigt aber ins Ungeheure, wenn diese Textilteppiche von Füßen begangen werden, deren Beschuhung auf das Gewebe Schnee, Regenwasser, Straßenschmutz u. dgl. überträgt, womit der Anstoß zu einem Fäulnisprozesse gegeben wird. Auch Sportschuhe (mit eisernen Nägeln versehene Fußbekleidungen), ebenso auf scharfkantigen Füßen oder selbst auf metallenen Rollen ruhende Möbelstücke wirken naturgemäß höchst abträglich auf derartige Fußbodenbelage ein.

Vom hygienischen Standpunkte aus betrachtet, müßte ein Fußbodenbelag vor allem die Vorzüge in sich vereinen, den Fußboden dicht (fugenlos) zu bedecken, durch eine tunlichst geschlossene (porenlose) Oberfläche möglichst wenig Fremdstoffe (Staub usw.) in sich aufzunehmen und diese daraus leicht wieder entfernen zu können. Schließlich, vom Kostenstandpunkte aus betrachtet, bei verhältnismäßig geringen Anschaffungskosten einer relativ geringen Abnützung unterworfen zu sein.

Diese genannten Vorzüge und noch andere nicht zu unterschätzende Vorteile, zu denen beispielsweise das nette Aussehen, die durch die Vielseitigkeit der Ausmusterung leichte Anpaßungsmöglichkeit an den Stil der Inneneinrichtung u. a. m. zählen, weist ein erst seit wenigen Jahren gut eingeführtes Produkt auf, welches heute in hoher Vollkommenheit hergestellt wird und sich eines zunehmenden Absatzes zu erfreuen hat. Es ist dies das Linoleum, über dessen interessante Fabrikation nachstehende Ausführungen einen kleinen Ueberblick liefern sollen.

Der Name Linoleum rührt von dem wichtigsten Bestandteil bei dessen Fabrikation, dem Leinöl, her. Ueber dasselbe wäre als das Wissenswerteste zu berichten, daß es durch Zerquetschen der von der Flachspflanze erhaltenen Leinsaat („Schlagsaat") in den Oelmühlen gewonnen wird. Je nachdem das darauf folgende Pressen kalt oder warm durchgeführt wird, erhält man ein hellgelbes, bzw. gelbbraunes Oel, welches durch einen eigentümlichen Geruch und Geschmack und insbesondere durch die Eigenschaft, in dünner Schichte, z. B. auf einem Gewebe, aufgetragen, unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft rasch zu einem elastischen, kautschukähnlichen Körper zu erhärten, charakterisiert ist. Das so erhaltene Produkt heißt Linoxyn. Die Eigentümlichkeit des Erhärtens, welche auch andere sogenannte „trocknende Oele" aufweisen und auf welcher die spezielle Eignung des Leinöls für die Linoleumfabrikation beruht, wird noch erhöht, d. h. der Trocknungsvorgang beschleunigt, wenn das Leinöl vorher mit oder ohne gewisse Zusätze (Oxydationsmittel) gekocht wird. Die Hauptprovenienzen für den Bezug des Leinöles bilden Argentinien, die russischen Ostseeprovinzen und Südrußland, ferner Kanada, Indien und Aegypten. Die enorme Verteuerung, die die Leinsaat und im Zusammenhange damit das Leinöl in den letzten Jahren erfuhr, hat die Spekulation dazu geführt, daß auch in den Vereinigten Staaten Nordamerikas größere Landflächen für Leinsaaten bebaut werden; die bisherigen Erfahrungen zeitigten gute Resultate.

Schon seit vielen Jahrzehnten wird das Leinöl, welches man durch das erwähnte Kochen mit Metalloxyden (Bleiglätte, Mennige, Zink- und Manganoxyd) in Firnis verwandelt, zur Herstellung von Wachstuch (Wachsleinwand) verwendet, indem ein Gewebe aus Baumwolle, Flachs oder Jute mit einer solchen Firnisschichte überzogen und dann bemalt, bedruckt und lackiert wird. Der Vorzug der Wachsleinwand, eine völlig geschlossene Oberfläche zu bilden und dadurch eine leichte Reinhaltung des Fußbodens oder sonst damit belegter Flächen zu ermöglichen, sicherte ihr eine schnelle Verbreitung. Allein diesem Vorzuge stehen auch bedeutende Nachteile gegenüber, die sich im Laufe der Verwendung bald fühlbar machten und zur Folge hatten, daß das Anwendungsgebiet doch nur ein beschränktes blieb: Das Wachstuch ist zu dünn, als daß es bei Steinfußböden die unangenehme Kälte abzuhalten vermag; der dünne Firnisüberzug wird leicht brüchig, was eine verhältnismäßig rasche Zerstörung der Wachsleinwand nach sich zieht. Auch ist der von einem Wachstuchbelage hervorgerufene Eindruck nicht ein solcher, um in Räumen, an deren vornehmes Aussehen Ansprüche gestellt werden müssen, Anwendung finden zu können.

E. Galloway gelang es im Jahre 1844, ein stärkeres, kräftigeres Produkt herzustellen, welches gleichfalls als Fußbodenbelag, aber auch zur sonstigen Ausschmückung der Wohnräume dienen sollte. Er brachte es auf der Weltausstellung zu London im Jahre 1862 zur Ansicht des Publikums und nannte es Kamptulicon. Zur Fabrikation desselben bediente er sich eines Gemisches von Kautschuk (und der diesem ähnlichen Guttapercha) mit Kork- und Holzmehl und formte diese plastische Masse auf Walzen zu Platten, die er an der Rückseite mit einem Gewebe auskleidete. Der stets steigende Preis des Kautschuks, die komplizierte Herstellungsweise dieses Fabrikates und nicht zuletzt die geringe Festigkeit und die Empfindlichkeit des Kamptulicons gegen Temperaturänderungen ließen den Erfindergeist nicht zur Ruhe kommen, ein besser geeignetes und vollwertigeres Ersatzprodukt für Teppiche ausfindig zu machen.

Dies gelang dem Engländer Frederick Walton im Jahre 1863 (die erste Patentanmeldung erfolgte bereits im Jahre 1860), indem er vorbehandeltes Leinöl mit Korkmehl, Harzen und Farbstoffen einer mehr oder weniger komplizierten Verarbeitungsweise unterzog und so der Erfinder des Linoleums wurde. Im großen und ganzen hat sich die Linoleumfabrikation nach der Methode von Walton bis auf den heutigen Tag erhalten, was ein Zeichen für die Vollkommenheit ist, bis zu welcher der Erfinder selbst sein Erzeugungssystem ausgearbeitet hat.

Es ist zunächst notwendig, ehe wir auf die Herstellung des Linoleums zu sprechen kommen, die einzelnen Rohmaterialien der Linoleumfabrikation näher kennen zu lernen, um zu verstehen, welchen Zweck eigentlich ihre Mitverwendung hat und wie sie die Eigenschaften des fertigen Linoleums beeinflussen.

Ueber das Leinöl wurde bereits das Wichtigste erwähnt. Wir kommen übrigens gleich beim Beginn der Linoleumfabrikation nochmals darauf zurück. An dieser Stelle sei nur mitgeteilt, daß Versuche, einen Teil des stets teurer werdenden Leinöles durch Holzöl, welches aus den Nüssen eines chinesischen Baumes gewonnen wird, zu ersetzen, ein ebenso negatives Resultat ergaben, wie jene Proben, bei welchen man Spindelöle (Mineralöle) als verbilligenden Zusatz zu Leinöl verwendete.

Der Kork, der einen notwendigen Bestandteil des Linoleums bildet, stammt von der Korkeiche, die große Bestände an der Nordküste Afrikas (Algier) und auch in Spanien bildet. Zumeist wird das Abfallprodukt der Korkstöpselfabriken für die Erzeugung von Linoleum verwendet, seltener die Korkrinde, da letztere sich auch qualitativ für diesen Zweck nicht so vorzüglich eignet wie die Abfälle aus der Korkstöpselfabrikation. Diese Korkabfälle werden in hydraulisch gepreßten, rundlichen Ballen, die mit Eisendraht zusammengehalten werden, an die Linoleumfabriken verkauft. Hier wird der Kork auf Zerkleinerungsmaschinen (sogenannten Korkmühlen) stufenweise bis zu feinstem Pulver (Korkmehl) vermahlen. Dem Kork verdankt das Linoleum größtenteils seine Elastizität. Die große Nachfrage nach diesem

Abfallprodukt hat schon seit geraumer Zeit ein fortwährendes Steigen der Korkpreise zur Folge, weshalb man jetzt vielfach als teilweisen Ersatz statt Korkmehl Holzmehl (Sägemehl), das uns aus den Alpenländern reichlich zur Verfügung steht, bei der Linoleumfabrikation verwendet. Namentlich in dem Falle, bei welchem es sich um die Herstellung von härterem Linoleum oder solchem, das in helleren Farben gewünscht wird, handelt, hat sich das Sägemehl sehr gut bewährt.

Als bindefähige Produkte finden zwei Harze bei der Linoleumfabrikation Verwendung, und zwar das allgemein bekannte Kolophonium oder Geigenharz, eine von verschiedenen Föhrenarten stammende, gelbe bis braune, glasartig durchsichtige und fast geruchlose Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur spröde, in der Wärme aber, und namentlich im Vereine mit oxydiertem Leinöl, eine große Bindefähigheit besitzt. Ferner ein fossiles, Kaurikopal genanntes Harz, welches in Neuseeland und Australien vorkommt und sich vom Geigenharz dadurch unterscheidet, daß es trüb, bräunlich, mit einer Kreidekruste versehen, fettglänzend, viel härter ist und einen höheren Schmelzpunkt zeigt. Es riecht angenehm, bildet meist nuß- bis faustgroße Stücke und trägt auch zur Härte und Dauerhaftigkeit des Linoleums wesentlich bei.

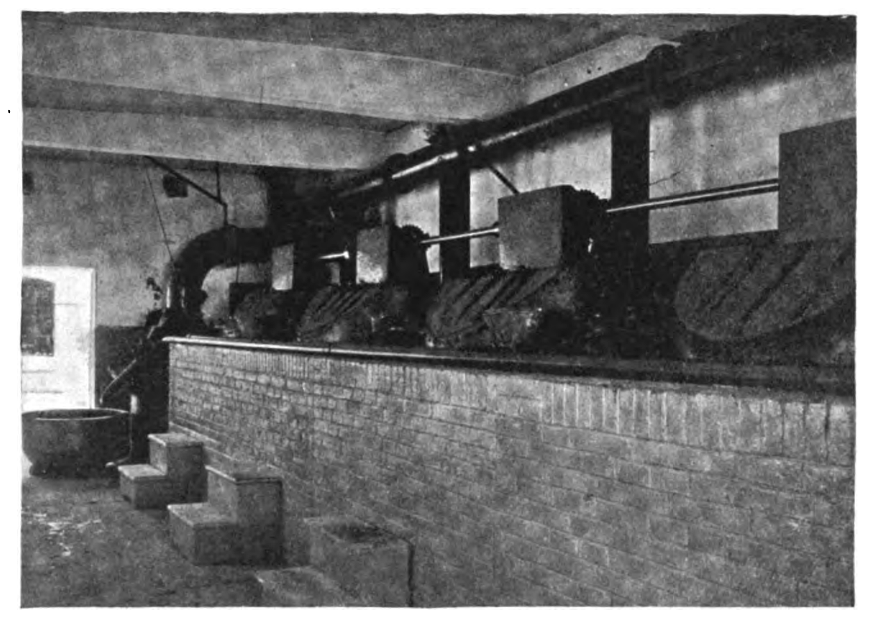


Abb. 2. Oelkocherei.

Ein weiteres Rohmaterial in der Linoleumfabrikation bildet die Jute, eine aus Indien stammende Pflanzenfaser von hellrötlichgelber Farbe, die in Form eines, je nach Zweckmäßigkeit dicht oder schütter hergestellten Gewebes, zumeist in Breiten von etwas über 2 m zur Aufnahme der Linoleumasse dient.

Je nach der Färbung, welche die Linoleummasse besitzen soll, werden verschiedene, jedoch nur natürlich vorkommende licht- und ölechte Erdfarben verwendet, von welchen z. B. für Rot das Eisenoxydrot, für Grün Chromgrün, für Dunkelgrau und Schwarz verschiedene Rußsorten, für weiße, bezw. helle Linoleumsorten das Zinkweiß oder häufiger die billigere und technisch geeignetere Lithopone (ein Gemenge von Schwefelzink und Schwerspat) usw. in Betracht kommen. Die fast ausnahmslos rote Farbe, welche auf der Rückseite des Linoleums, also direkt auf der Jute, zum Schutze gegen etwaige Unterbodenfeuchtigkeit aufgetragen wird, ist Bleiglätte, gewöhnlich mit Benzol oder Benzin (Naphtha) verdünnt und unter Zusatz von Leinöl zu einem Firnis verarbeitet.

Wenden wir uns nunmehr der fabriksmäßigen Herstellung des Linoleums selbst zu.

Das rohe Leinöl, welches in Barrels geliefert wird, muß vor seiner Verarbeitung einem Reinigungsprozesse unterworfen werden, zu welchem Zwecke es zunächst in große Zisternen gelangt (s. Abb. 1), in welchen es ungefähr drei Monate der Ruhe überlassen wird, damit sich Schmutz und Wasser absetzen können.

Entsprechend abgelagertes Leinöl wird im ersten Verarbeitungsstadium durch mäßiges Erhitzen eingedickt. Zu diesem Zwecke wird es in großen, eisernen Kesseln (s. Abb. 2), die meist mit direkter Feuerung geheizt werden, unter Zusatz von Bleiglätte — in neuester Zeit nimmt man in manchen Betrieben auch Chlorkalk als Oxydationsmittel — langsam und vorsichtig bis auf 200° und darüber erhitzt. Gleichzeitig wird ein Luftstrom durch das Oel geblasen. Nachdem die Flüssigkeit mehrere Stunden auf dieser Temperatur erhalten wurde, wobei sie sich in gut trocknenden Firnis verwandelt, wird sie etwas abgekühlt und nachher in geräumige, ausgemauerte Gruben befördert, von wo sie durch eine Pumpe in die auf 30 bis 40° erwärmten Oxydierhäuser gelangt.

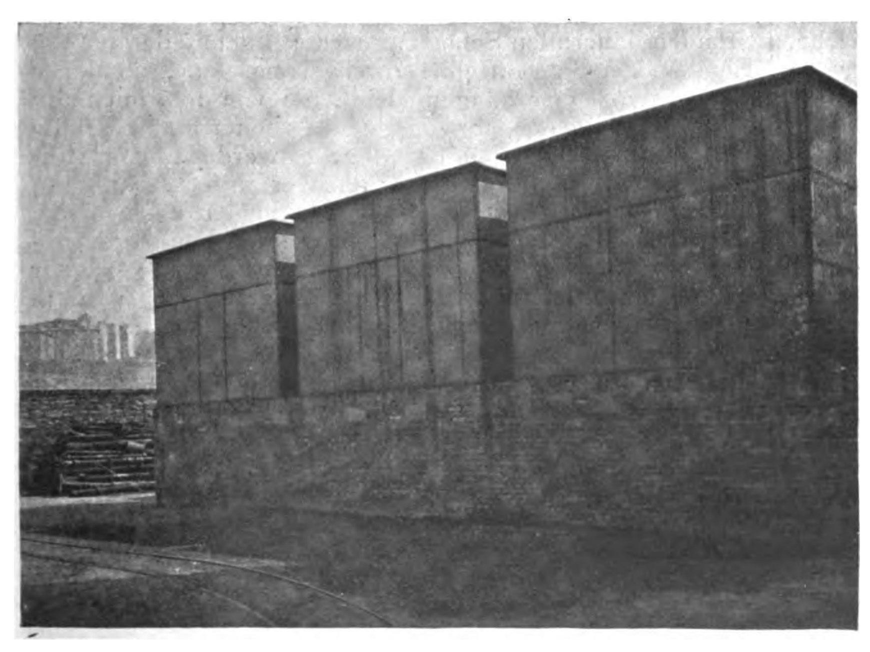


Abb. 1. Leinöl-Tanks.

Diese Oxydierhäuser sind große, luftige und heizbare Schuppen, welche auch baulich der besonderen Bestimmung Rechnung tragen müssen. In ihrem Innern befinden sich viele hunderte, 90 cm bis 1 m breite und 5 bis 7 m lange Baumwollbänder, die sogenannten „Nesselbahnen", eng nebeneinander vertikal aufgespannt. Das Leinöl, bezw. der Firnis wird mittels eines darüber hinwegfahrenden Wagens alle 24 Stunden aus großen, hochstehenden Behältern auf die Nesselgewebe geleitet und fließt langsam an den Baumwollstreifen herunter. Nach mehreren Monaten bildet sich unter dem Einflusse des Zutrittes von Sauerstoff an diesen Baumwollbändern eine mehrere Zentimeter dicke, gelbe, kautschukartige Schichte, das Linoxyn, welches, von den Nesselbahnen untrennbar geworden, nun abgenommen und weiter verarbeitet wird. Die entfernten Baumwollgewebe werden durch neue ersetzt, worauf das geschilderte Oxydationsverfahren sich wiederholt.

In den Oxydierhäusern wird die Leinölsäure (Linolsäure) zunächst in Linoxynsäure und diese



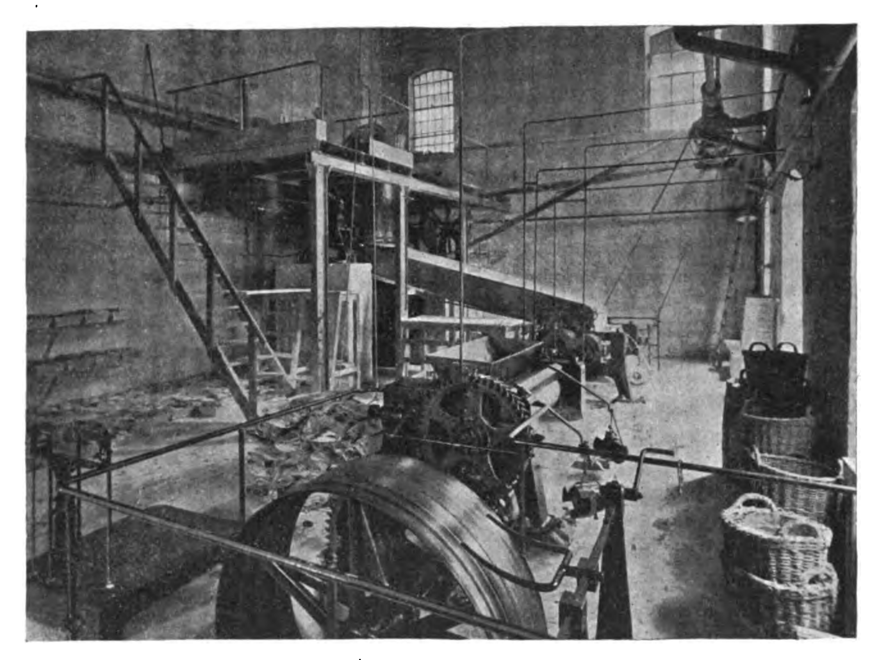


Abb. 3. Zementkochhaus.

weiter in eine höhere Oxydationsstufe, das Linoxyn verwandelt, wobei stechend riechende Gase (aus Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure, Wasser usw. bestehend) frei werden. Da der Aufenthalt in diesen Räumen für den Arbeiter bestenfalls nur für wenige Minuten möglich ist, sind sie von außen bedienbar eingerichtet.

Die abgenommenen Linoxynplatten werden, damit sie nicht aneinander haften, mit Kreidepulver bestreut, zusammengerollt und dann auf einem Walzwerk zerkleinert, wobei auch das feine Baumwollgewebe mit zerrieben wird.

Das nach diesem Verfahren oxydierte Leinöl liefert ein erprobt ausgezeichnetes Linoleum. Es hat zwar nicht an Versuchen gemangelt, den langwierigen Oxydationsprozeß durch eine „Schnelloxydationsmethode“ abzukürzen. Aber nur zum Teil waren die diesbezüglichen Versuche von Erfolg gekrönt, denn nicht im entferntesten werden hiedurch die das echte „Walton-Linoleum“, welches heute alle modernen Linoleumfabriken der Kulturländer erzeugen und welches als das vollkommenste Fabrikat in allen Fachkreisen gilt, auszeichnenden Eigenschaften erreicht.

Dem englischen Ingenieur William Pernacott in Leeds gelang es im Jahre 1872, durch Erhitzen des Leinöles, unter Zugabe von Trocken- (Oxydations-) Mitteln und Einblasen von heißer Luft, eine sehr elastische, klebrige wegen seiner dunklen Farbe als Schwarzöl bezeichnete Masse zu erhalten, die sogar eine größere Aufnahmefähigkeit für Korkmehl zeigte als das echte Linoxyn und die sich für die Linoleumfabrikation auch als verwendungsfähig erwies. Er benötigte für die Gewinnung dieses Oxydationsproduktes bloß einen Tag, während nach Walton mehrere Monate erforderlich sind. Pernacott verband sich zum Zwecke der Einführung seines Verfahrens in die Praxis mit dem damaligen Kamptulikon-Fabrikanten C. Taylor in Deptford. Das „Pernacott-Taylor-Linoleum“ stellt sich zwar viel billiger als jene nach Walton bereitete, allein seine Haltbarkeit ist auch eine viel geringere. Da es ferner eine rauhe Oberfläche und einen unangenehmen Geruch besitzt, haben eine große Reihe von Linoleumfabrikanten diese Fabrikationsmethode längst wieder aufgelassen. Erwähnenswert ist auch, daß das auf diese Weise hergestellte Linoleum, unter dem Namen „Taylor“ bekannt, im Gegensatze zu dem echten Walton-Linoleum leichter bricht, sich überhaupt nicht so schmiegsam zeigt wie das echte Walton-Linoleum und speziell während der kalten Jahreszeit dem Belegen oftmals große Schwierigkeiten entgegenstellt. Der größere Brüchigkeitsgrad und das leichte Erstarren durch Kälteeinfluß sind in erster Reihe auf die dem Leinöl zugesetzten Trockenmittel zurückzuführen.

Manche Fabriken haben im Kampfe mit der in den letzten Jahrzehnten besonders erweiterten Konkurrenz sich dazu entschlossen, eine zwischen dem echten Walton-Linoleum und der billigeren, aber auch weniger dauerhaften „Taylor“-Qualität gelegene Mittelsorte auf den Markt zu bringen, die ursprünglich mit dem treffenden Namen „Medium“ bezeichnet wurde. Auch unter den Namen „Universal“, „Monopol“, u. s. w. traten solche Zwischensorten auf den Plan, konnten sich aber nicht recht durchringen, weil all diesen Qualitäten, die durch geringeren Leinöl- und Korkmehlgehalt eine Verbilligung der Fabrikationskosten erfuhren, jene Vorzüge abgehen, die das echte Walton-Linoleum auszeichnen.

Diese Mangelhaftigkeit hat es auch dazu gebracht, daß die Bauämter Deutschlands, welche Linoleum in weitestgehendem Maße verwenden und über reiche Erfahrungen verfügen, die Beistellung von Mittelsorten, mögen sie nun „Medium“ oder wie immer heißen, bei allen öffentlichen Bauten verboten haben.

Das Linoxyn wird weiterhin im Zementkochhaus (s. Abb. 3) zu sogenanntem Linoleumzement verarbeitet. Zu diesem Zwecke wird das zerkleinerte Produkt in Zementkochern, die bereits das vorher verflüssigte Kolophonium enthalten, eingetragen, mit auf Kugelmühlen fein gemahlenem Kaurikopal versetzt und das Ganze zusammengeschmolzen. Die Zementkocher sind große, doppelwandige Kochgefäße, die mit Dampf von neun bis zehn Atmosphären Spannung geheizt werden und mit einem kräftigen, horizontal liegenden Rührwerk versehen sind. Die Zusätze dienen, wie bereits bei den Rohmaterialien erwähnt, als Bindemittel, erhöhen aber gleichzeitig auch die Geschmeidigkeit und den Glanz des Produktes. Nach Beendigung des ein bis fünf Stunden dauernden Schmelzprozesses kommt der fertige Linoleumzement auf eine Zweiwalzmaschine, an deren kalten Walzen er hängen bleibt, um von dort mit Hilfe eines Abstreichmessers von einem Arbeiter in mit Kreide bestrichene Blechkasten befördert zu werden. Dann wird das Produkt noch gewogen, nach erfolgter Abkühlung auf einem Wagen in Form von Kuchen nach einem Lagerraum gefahren, wo es mehrere Wochen liegen gelassen wird. Unmittelbar nach seiner Bereitung ist der Linoleumzement dunkelbraun, weich und klebrig; durch mehrwöchentliches Lagern, welches für den Reifungsprozeß notwendig ist, treten aber sehr günstige Veränderungen ein, indem er zähe, härter und weniger klebrig wird.

(Schluß folgt.)

Wachs-Ersatzstoffe.

Von E. J. Fischer.

Unter dem Namen Wachs ist seit den ältesten Zeiten ein ganz bestimmtes Naturerzeugnis bekannt, welches wegen seiner ausgezeichneten Eigenschaften für zahllose gewerbliche und andere Zwecke von großer Bedeutung geworden ist. Dieses Produkt ist das von der Honigbiene, Apis mellifica, abgesonderte Bienenwachs. Seine charakteristischen Eigenschaften sind die bei gewöhnlicher Temperatur leichte Form- und Knetbarkeit und Klebrigkeit, ohne dabei zu schmieren, wodurch es von den ihm nahestehenden Fetten physikalisch unterschieden ist. Da eine Anzahl anderer Naturprodukte, aber auch künstlich hergestellter Mischungen den typischen Charakter des Bienenwachses besitzt, so ist auch für diese Produkte in vielen Fällen die Bezeichnung Wachs gewählt worden. Dieser Gattungsbegriff der Körper von den äußeren Kennzeichen des Bienenwachses ist jedoch wissenschaftlich keineswegs gerechtfertigt, da nach diesem Gesichtspunkte Stoffe von sehr verschiedener Zusammensetzung nebeneinander gestellt werden müssen. Im chemischen Sinne werden unter Wachsen natürliche, aus höheren Fettalkoholen, Estern derselben und freien höheren Fettsäuren bestehende, feste, aber auch flüssige Gemenge verstanden, die daher ihrer äußeren Beschaffenheit nach oft erhebliche Abweichungen von den Eigenschaften des Bienenwachses aufweisen. Nach der Art ihrer Produzenten lassen sich ferner die Wachse in Tier-, Pflanzen- und sogenannte Mineralwachse einteilen. Endlich kann auch das Verwendungsgebiet der einzelnen Wachse, namentlich der künstlich hergestellten Wachsmischungen, einen weiteren Einteilungsgedanken ergeben. In der vorliegenden Abhandlung soll nur auf die Surrogate der wichtigsten Vertreter der Tier- und Pflanzenwachse sowie einige Kunstwachsarten für spezielle Zwecke, ohne besondere Berücksichtung der angegebenen Einteilungen, etwas näher eingegangen werden.

Da die Wachsarten, besonders das Bienenwachs, vermöge ihrer wertvollen Eigenschaften auf zahlreichen technischen und anderen Gebieten vielseitige Verwendung finden und durchaus nicht zu den billigen natürlichen Rohstoffen zu zählen sind, sowie größeren Preissteigerungen unterliegen, so stellte sich bald das Bedürfnis ein, für jene Materialien, wie es bei fast allen teueren Rohstoffen der Fall ist, Ersatzprodukte ausfindig zu machen. Zu diesem Zwecke wurden auch bald andere Naturstoffe vorgeschlagen, die das eine oder andere Wachs für bestimmte Anwendungsgebiete ersetzen sollten. Auffallend erscheint es aber, daß die Tätigkeit der Erfinder in der Herstellung von künstlichem Wachs bisher nicht allzuviel und nur wenig erfolgreich Gebliebenes geleistet hat. Die meisten auf die Erzeugung von Kunstwachs erteilten Patente rühren von französischen Erfindern her. In den letzten Jahren wurden auch mehrere neue wachsliefernde Pflanzen aufgefunden, deren Erzeugnisse bereits in den Handel gelangt sind.

Die künstlich hergestellten Wachse bestehen meist aus Mischungen von Zeresin (Mineralwachs) mit Harzen, insbesondere Kolophonium, oder mit Japanwachs, Stearinsäure, Talg, oder von Weichparaffin mit Zeresin, Montanwachs, tierischen Wachsen, Pflanzenwachsen usw. Aus den neuerdings technich hergestellten Aniliden, Amiden und Ketonen höherer Fettsäuren, z. B. Stearinsäureanilid, Stearinamid, Stearon, lassen sich durch Vereinigung mit weichen Harzen, Paraffin, Oelen usw., in geeigneten Verhältnissen Produkte erzeugen, welche in mancher Beziehung mit dem Bienenwachs verwandt sind und wie dieses Verwendung finden können. Die Eigenschaften der Kunstwachse stimmen größtenteils nur in einigen Punkten mit denen der betreffenden Naturwachse, welche sie für einen bestimmten Zweck besitzen sollen, überein, während sie für alle Verwendungsgebiete der natürlichen Wachse nicht in Frage kommen, da die Surrogate häufig mit verschiedenen Fehlern behaftet sind, z. B. zu stark klebende, schmierende, beim Lagern aber brüchig und spröde werdende Massen bilden.

Von den tierischen Wachsen ist das Bienenwachs das wichtigste. Es ist das Wachs aller Wachse, welches die Gruppe der Wachse typisch vertritt. Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht das Bienenwachs europäischer und der meisten außereuropäischen Länder in der Hauptsache aus einem Gemisch von Myricin (palmitinsaurem Myricylester) und freier Cerotinsäure, etwa im Verhältnis von 86 : 14 nach v. Hübl und Hehner. Nur das ostindische Bienenwachs oder Gheddawachs ist nach den neuesten Untersuchungen von A. Lipp und E. Kuhn (Journ. f. praktische Chemie 86 [1912] 184—191) vorwiegend aus den Estern des Cerylalkohols zusammengesetzt. Andere natürliche Bienenwachsersatzstoffe, gleichfalls von Insekten stammend, sind das Melipona- und Trigonawachs, welche Wachsarten von stachellosen Bienen erzeugt werden, ferner das Hummelwachs, das nach W. Sundwik (Chem. Zentralbl. 1907 II, 1853) einen höheren Alkohol, den Psyllaalkohol $C_{33}H_{68}O$, enthält, sowie das chinesische Insektenwachs, welches das Produkt der Coccus pela, einer in China auf verschiedenen Bäumen, insbesondere der chinesischen Esche (Fraxinus chinensis Roxb.) lebenden Lackschildlaus, darstellt. Während die von den bienenartigen Insekten erzeugten Wachsarten in ihren Eigenschaften natürlich dem eigentlichen Bienenwachs näher stehen, ist das chinesische Insektenwachs bereits von erheblich abweichenden Eigenschaften, indem es mehr krystallinisch, spröde und bröcklich erscheint und einen höheren Schmelzpunkt (81—82° C.) als das Bienenwachs (ca. 63° C.) besitzt.

Von wachsartigen Stoffen des Pflanzenreichs wurden zum Ersatz für Bienenwachs das sogenannte Japanwachs und das Myrten- oder Myricawachs vorgeschlagen. Beide Pflanzenprodukte sind im chemischen Sinne als wirkliche Fette aufzufassen, da sie wie diese in der Hauptsache aus Glyzeriden höherer Fettsäuren zusammengesetzt sind. Das Japanwachs, welches aus den Beeren von Sumochbäumen, z. B. Rhus succedanea, durch Auspressen oder Auskochen mit Wasser gewonnen wird und im Handel in gelblichweißen, wachsähnlichen Tafeln erscheint, ist zwar ebenso wie das Bienenwachs knetbar und diesem auch in anderen Eigenschaften sehr ähnlich, wegen seiner Veränderlichkeit an der Luft jedoch nicht für alle Zwecke geeignet, obgleich es zur Zeit etwa für den dritten Teil des Preises vom Bienenwachs zu erhalten ist. Das Myrtenwachs, aus den Beeren von Myrica cerifera gewonnen, besteht nach W. R. Smith und Fr. B. Wade (The Journ. of the America Chem. Soc. 1903) in der Hauptsache aus Palmitin und bildet eine grünlich gefärbte, weiche, bei 48° C. bereits schmelzende, wachsartige Masse. Letzteres Produkt dürfte, da es nur in sehr geringen Mengen auf den Markt kommt und ohne härtende Zusätze dem Bienenwachs in seinen Eigenschaften nur wenig gleicht, kaum eine Aussicht als natürliches Surrogat desselben haben.

Außer den genannten Pflanzenwachsen kommen noch einige aus bituminösen Substanzen künstlich hergestellte wachsartige Stoffe als Ersatzmittel für Bienenwachs in Frage. Die Schwelkohle, eine besonders bitumenreiche Abart der Braunkohle, das amerikanische



Erdöl, der schottische Schieferteer, liefern z. B. bei ihrer trockenen Destillation neben Oelen Paraffinmassen, welche nach dem Reinigen und Pressen Paraffin von mehr oder weniger großer Härte ergeben. Nur weichere Paraffinsorten, etwa vom Schmelzpunkt 48—50° C. (Paraffinwachs), stehen hinsichtlich ihrer Plastizität dem Bienenwachs nahe, doch fehlt ihnen das dem Bienenwachs eigene Klebe- und Haftungsvermögen auf den verschiedenen Unterlagen. Erheblich mehr in seinen Eigenschaften mit dem Bienenwachs verwandt ist das Zeresin oder Mineralwachs. Dieses Produkt wurde zuerst fabrikmäßig nach dem D. R. P. 9110 von H. Ujhely durch Raffination von Ozokerit oder rohem Erdwachs derart gewonnen, daß dieses, in Kohlenwasserstoffen oder Schwefelkohlenstoff gelöst, durch Knochenkohle oder Schwärze oder ein Gemisch beider filtriert wurde. Jetzt erfolgt seine Herstellung meist durch Behandlung des vorgereinigten Erdwachses mit Schwefelsäure, wobei ein schwarzes, wachsartiges Nebenprodukt, der Zeresinasphalt, erhalten wird. Das so erzeugte Zeresin bildet weiße bis gelblichweiße, wachsähnliche, geruchlose Massen. Es dient zu zahlreichen technischen Zwecken, bei denen sonst Bienenwachs zur Verwendung gelangt. Größere Mengen von Zeresin verbraucht die Elektrotechnik bei der Herstellung von Isoliermischungen, ferner wird es zur Erzeugung künstlicher Bienenwaben, zu Imprägnierungsmassen usw. benutzt. Nicht unbedeutende Zeresinmengen werden auch zum Verfälschen von Bienenwachs verwendet. Durch Zusatz von gewissen Riechstoffen wird ihm das Bienenwachs-Aroma, durch künstliche Farbstoffe die natürliche Färbung jenes Wachses verliehen.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Bienenwachs-Ersatzmittels aus Ozokerit gibt Ch. O. Chemin im D. R. P. 27316 an. Dem geschmolzenen Ozokerit werden je nach der Natur des zu erzeugenden Produktes 3—20% Schwefelblüten zugesetzt, und dem erhaltenen Gemenge noch 10—100% Harz (Kolophonium), Paraffin, gewöhnliches Wachs oder sonstige, in Kohlenwasserstoffen lösliche Wachsarten. Das Erzeugnis soll insbesondere zum Wichsen von Möbeln, Parkettfußboden, Ledergeschirren usw. Verwendung finden. Soll es von weißer oder hellgelber Farbe sein, so wird an Stelle des rohen Ozokerits das aus diesem nach dem in der gleichen Patentschrift angegebenen Bleichverfahren gewonnene Zeresin mit Harz, Wachs usw. gemischt. Das nach diesem Patent hergestellte Kunstwachs nennt der Erfinder Cire Parisienne.

Von anderen bituminösen Stoffen, aus welchen wachsähnliche Körper erzeugt werden können, seien nur Torf und Lignit genannt. Der durch Extrahieren mit Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, aus Torf erhaltene wachsartige Körper ist schon öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen, so z. B. von R. Zaloziecki und J. Hausmann (Zeitschr. f. angew. Chemie 1907, 1141). Beide Forscher stellten aus 1 t Torf ungefähr 1 kg eines dunkelgelben bis braunen Wachses dar, welches Ester des Alkohols $C_{20}H_{40}O_4$ enthielt. E. Bouchaud-Praceig teilt im Franz. P. 338736 die Gewinnung von Torfwachs mit. Torf, Lignit oder ähnliche Bitumina werden mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol oder Aether, bei möglichst gelinder Wärme extrahiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterläßt der betreffende Auszug ein hartes, knetbares und nicht unangenehm riechendes Wachs vom spezif. Gewicht über 1,0 und höherem Schmelzpunkt.

Aus der Reihe der patentierten Verfahren zur Erzeugung von bienenwachsähnlichen Gemischen sollen zunächst die in der betreffenden Patentliteratur einen breiteren Raum einnehmenden französischen Patente in chronologischer Folge ihrem Inhalt nach kurz mitgeteilt werden.

Nach dem franz. Pat. 169203 von Rotten wird ein Bienenwachssurrogat erhalten, indem natürlicher Talg, Talgdestillate mit alkalischen Erden allein, oder Gemenge dieser mit Potasche oder Soda bei geeigneter Temperatur verseift werden; es kann auch der durch Zusatz von Kalk oder anderen alkalischen Erden zu Wollwaschwässern erhaltene Niederschlag der gleichen Behandlung unterworfen werden. Das entstandene, vom Erfinder Ceroid genannte Produkt soll eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Bienenwachs besitzen, wie dieses durch die Handwärme erweichen und an der Sonne gebleicht werden können. Seine Verwendung ist z. B. für PolFiturzwecke, zu Appreturmassen, als Parkettwachs sowie zur Herstellung von Wachsfarben gedacht. Dieses im chemischen Sinne als ein Kalkseifengemisch zu betrachtende Surrogat dürfte jedoch nur von begrenzter Haltbarkeit sein, insbesondere von Säuren leicht zersetzt werden, daher als Wachsersatzstoff kaum in Frage kommen. Im französ. Patent 188226 gibt Rohart die Herstellungsmethode eines Bienenwachssurrogates an, die darin besteht, daß Pflanzenwachse, wie z. B. Myrica-, Japan- oder Karnaubawachs, zum Schmelzen erhitzt und darauf mit einer beliebigen Menge Talg oder Wollfett innig vermischt werden. Das nach dem Erkalten gebildete Material soll die Eigenschaften des Bienenwachses besitzen und billiger als dieses sein. Anzunehmen ist aber mit ziemlicher Sicherheit, daß dieses Kunstwachs eine erheblich geringere Plastizität als Bienenwachs, außerdem aber ein starkes Klebevermögen besitzen muß.

Nach mehreren Patentvorschriften sollen im wesentlichen Mischungen aus Paraffin mit Harz, Pflanzenwachs oder Oelen als Wachsersatzmittel Verwendung finden. Die von C. Or, Fr. A. Sabatou und A. H. Moreau im französ. Pat. 199956 angegebene Vorschrift lautet: 100 Gewichtsteile Paraffin, 50 G. Kolophonium (helles) und 5 G. gefärbter Talg werden zusammengeschmolzen. Das nach dem Erkalten entstandene Produkt soll für viele technische Zwecke, insbesondere als Fußbodenwachs geeignet sein. Um ein etwas härteres Wachs zu erhalten, kann noch etwas Karnaubawachs hinzugesetzt werden. Eine in allen Fällen das Bienenwachs ersetzende Masse soll nach der folgenden, P. Porchère durch das französ. Pat. 328937 geschützten Vorschrift erzeugt werden können: 45 Gewichtsteile Paraffin werden mit 30 G. weißem Japanwachs, 10 G. Kolophonium, 10 G. weißem Pech, 5 G. Talg auf dem kochenden Wasserbade unter stetigem Umrühren zusammengeschmolzen, mit 0,03 G. gelbem Teerfarbstoff gefärbt und mit 0,1 G. Wachsparfüm versetzt. Das fertige Surrogat soll hauptsächlich als Möbel- und Parkettwachs gebraucht werden, aber auch zur Fabrikation von Wachskerzen und Wachsfirnissen dienen. An Stelle des Paraffins kann auch Ozokerit oder eine Mischung von Vaseline und Ozokerit Benutzung finden. Aehnlich dem zuletzt erwähnten Verfahren ist das von M. L. Delahaye im französ. Pat. 331714 beschriebene. Der Erfinder erhitzt zunächst eine aus Paraffin (z. B. 425 Teilen) und Kolophonium (545 T.) bestehende Mischung, bis beides völlig geschmolzen ist, ohne jedoch dabei über 120° C. hinauszugehen. Hierauf wird farbloses Mineralöl (Vaselinöl), z. B. 30 Teile, vorsichtig und unter beständigem Umrühren hinzugefügt. Durch Einrühren von 0,5 Teilen in Alkohol suspendiertem Kadmiumgelb oder von in Alkohol, Azeton oder Terpentinöl gelöstem gelben Teerfarbstoff wird die Färbung des natürlichen Bienenwachses nachgeahmt. Von anderen Rohstoffen können auch Stearin, Harze, Fette usw., statt Mineralöl auch Terpentinöl benutzt werden. Das Erzeugnis dieses Verfahrens soll, wenn es ungefähr nach dem angegebenen Gewichtsverhältnis bereits fabriziert wurde, mit dem Bienenwachs große Aehnlichkeit besitzen und ungefähr dessen spezif. Gewicht und Schmelzpunkt aufweisen.

Das Bienenwachssurrogat von H. E. A. Vittenet wird nach dem französ. Pat. 347493 in ähnlicher Weise wie das vorhergehende Produkt hergestellt. In der Patentschrift werden folgende 4 Vorschriften angegeben:

I.			II.		
Paraffin	35	kg	Paraffin	35	kg
Japanwachs	25	„	Japanwachs	25	„
Karnaubawachs	15	„	Karnaubawachs	15	„
Kolophonium	10	„	Weisses Pech	20	„
Weißes Pech	10	„	Talg	5	„
Talg	5	„			

III.			IV.		
Paraffin	35	kg	Paraffin	55	kg
Japanwachs	25	„	Japanwachs	25	„
Karnaubawachs	15	„	Karnaubawachs	15	„
Kolophonium	20	„	Talg	5	„
Talg	5	„			

Die genannten Rohstoffe werden auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen, und zur geschmolzenen Mischung noch Farbstoff und Parfum hinzugefügt. Bei den nach diesem Verfahrenerzeugten Surrogaten werden sehr wahrscheinlich die bei dem Bienenwachs so besonders ausgeprägten plastischen Eigenschaften vermißt werden; einzelne Gemische dürften auch nach einiger Zeit eine spröde Beschaffenheit annehmen.

Ein sonderbares Gemenge ist das nach dem Franz. P. 438508 und Zus.-P. 15782 von St. J. Souvageot hergestellte Kunstwachs. Zur Erzeugung von 600 g desselben sollen nach der Patentschrift folgende Stoffe miteinander vermischt werden: Kolophonium (300 g), Stearin (75), Petroleumbenzin (75), Aluminiumsulfat (12), Anilin (5), Alkohol von 90° (10), Ammoniakgummi (5), lauwarmes Wasser (150) und wässriges Ammoniak (90). Das Zusatzpatent enthält die Vorschrift: Kolophonium (300 g), Paraffin (150), Alkohol von 90° (75) Anilin (3), kaltes Wasser (100). Das Fabrikat soll als Möbel- und Parkettwachs, für Gravierzwecke, zu Formmassen usw. Verwendung finden.

Aus der deutschen Patentliteratur können außer dem bereits früher angeführten Verfahren von Chemin nur noch zwei weitere Verfahren zur Herstellung von Bienenwachsersatzstoffen mitgeteilt werden. Das eine, E. Schliemann in Hamburg als D. R. P. 101222 geschützte Verfahren besteht darin, daß Mischungen aus Paraffin oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen und Koniferenharzen, z. B. Kolophonium, von beliebigem Verhältnis auf ca. 90° C. erhitzt werden, worauf durch die geschmolzene Mischung solange atmosphärische Luft gepreßt wird, bis eine Ausscheidung von unlöslichem Harz nicht mehr stattfindet und die Masse einen eigenartigen süßlichen Geruch angenommen hat. Hierdurch wird das Harz in einer Paraffinlösung oxydiert. Das resultierende Produkt wird sodann noch mit Wasserdampf gekocht und mit geringen Mengen harter Kohlenwasserstoffe versetzt, event. auch gefärbt. Es stellt eine wachsartig aussehende, knetbare, nicht klebende Masse dar, die das Bienenwachs und das Zeresin ersetzen soll. Statt atmosphärischer Luft kann auch gemäß D. R. P. 102363 reiner Sauerstoff oder Ozon Verwendung finden, wodurch die Wirkung eine raschere ist.

Ein mineralisches, gleichfalls als Bienenwachssurrogat zu verwendendes Fett will St. J. Sauvageot nach dem D. R. P. 238842 dadurch gewinnen, indem eine innige Mischung von Steinkohlenteer, pulverförmigem Koks, gebranntem Kalk und Wasser in Gaswerksretorten bei 800—1000° C destilliert wird. Bei vierstündiger Destillation entstehen z. B. aus einem Gemisch von 100 kg Koksstaub oder Sägespänen, 50 kg Steinkohlenteer, 5 kg gebranntem Kalk und 15 kg Wasser neben Koks und brennbaren Gasen 22,5 kg eines wachsartigen Mineralfettes, welches das Bienenwachs in manchen Fällen ersetzen soll und außerdem in der Lack- und Firnisfabrikation angewendet werden kann.

Ein anderes wichtiges tierisches Wachs ist das Wollfett. Es wird aus den alkalischen Waschwässern der Schafwolle als Nebenprodukt abgeschieden oder auch durch Extraktion der rohen Wolle mittels Lösungsmitteln erhalten. Im ungereinigten Zustande erscheint es als eine dunkelbraune, stark klebende, harzige, schwer verseifbare, unangenehm riechende Masse, die ihrer Zusammensetzung nach zu den Wachsen gezählt werden muß. Die einzelnen Bestandteile des Wollfettes sind noch nicht völlig bekannt, es steht jedoch fest, daß es im wesentlichen aus Fettsäureestern des Cholesterins und Isocholesterins neben freien Fettsäuren und höheren Alkoholen besteht. Da das Wollfett das billigste Wachs darstellt und nur geringen Preisschwankungen unterworfen ist, so liegt keine Notwendigkeit vor, nach Ersatzmitteln für dieses Material zu suchen. Das rohe Wollfett wird zur Bereitung von Schmierfetten, Kabelisoliermassen usw. benutzt. Die größte Menge desselben wird jedoch nach zahlreichen Verfahren gereinigt und in verschiedene wertvolle Bestanteile, z. B. Wollwachs nach dem D. R. P. 76613 von B. Jaffé und L. Darmstädter, zerlegt.

(Schluß folgt.)

Referate.

A. Tschirch und W. Schmitz: Ueber eine Methode zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Nebenbestandteile des Rohkautschuks. (Gummiztg. **26**, S. 2079—2081 [1912].)

Um ein Verfahren zur direkten Bestimmung des Kautschuks auszuarbeiten, stellten die Verfasser Versuche an, den Kautschukkohlenwasserstoff aus Rohkautschuk in möglichst reiner Form zu erhalten. Im Pentalin genannten Pentachloräthan fanden sie ein Mittel, das bei verhältnismäßig niedriger Temperatur den Kautschukkohlenwasserstoff mit den Harzen löst, während die stickstoffhaltigen Bestandteile ungelöst zurückbleiben. Es zeigte sich, daß der aus der Lösung gewonnene Kohlenwasserstoff praktisch stickstoffrei war. Auf dieser Beobachtung begründeten die Verfasser folgende Methode zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Nebenbestandteile des Rohkautschuks: 2.5 g des trockenen Rohkautschuks werden in einen Erlenmeyerkolben von ca. 500 ccm Inhalt gebracht und mit 40—60 ccm Pentachloräthan übergossen. Die Oeffnung des Kolbens wird durch einen Wattepfropfen geschützt und darauf wird die Mischung in einem Trockenschranke ca. 4—6 Stunden auf 80 C° erwärmt, bis alle Kautschukteile gelöst sind und eine dünnflüssige, homogene Mischung entstanden ist. Uebermäßiges Erhitzen empfiehlt sich nicht, da unter Umständen bei einigen Kautschuksorten ein Zersetzen der stickstoffhaltigen Bestandteile stattfinden kann. Nach dem Erkalten verdünnt man mit ca. 400 ccm Chloroform und läßt dann absitzen. Die ungelösten Anteile sammeln sich in zusammengeballtem Zustande an der Oberfläche der Flüssigkeit. Man filtriert dann durch ein gewogenes Filter und wäscht mit Chloroform nach oder man extrahiert das zusammengefaltete Filter im Soxhletapparate mit Choroform. Das Filter wird darauf im Vakuumexikator getrocknet und gewogen. Nun wird das Filter in einen Kjeldahlkolben übergeführt und durch Zersetzung mit Schwefelsäure etc. der Stickstoffgehalt der unlöslichen Bestandteile des Kautschuks ermittelt. Bei ihren weiteren Versuchen konnten die Verfasser feststellen, daß die so erhaltenen stickstoffhaltigen Bestandteile des Kautschuks eigentliche, überzeugende Eiweißreaktionen nicht geben, und daß es sich dabei wahrscheinlich um Substanzen handelt, die man nicht als eigentliche Eiweißkörper betrachten kann.

F. Kirchhof: Versuche zur direkten Bestimmung des Kautschuks mittels Brom. (Gummiztg. **27**, S. 9 [1912].)

Bei früher ausgeführten Versuchen, die der Verfasser in ähnlicher Weise vornahm, wie sie W. Vaubel (Gummiztg. **26**, Nr. 47 [1912]) angestellt hatte, konnte F. Kirchhof beobachten, daß die Reaktion keinen scharfen Endpunkt lieferte und daß die vom Kautschuk absorbierte Brommenge wesentlich von der Einwirkungsdauer der Bromierungslösung abhängig ist. Die auftretenden Mengen Bromwasserstoff entsprachen in keinem Falle der von W. Vaubel aufgestellten Gleichung. Die Menge des abgeschiedenen Bromwasserstoffs hängt im wesentlichen von der Trockenheit der Reagentien, der Temperatur, der Konzentration und der Einwirkungsdauer des Broms

ab. Aehnliches gilt für die Versuche, die mit vulkanisiertem Kautschuk vorgenommen wurden.

K. Memmler: Gegenwärtiger Stand der mechanischen Kautschukprüfung nach den im Königlichen Materialprüfungsamte zu Großlichterfelde gewonnenen Versuchserfahrungen (Mitteil. des internat. Verb. fr. die Materialprüfung der Technik Bd. II Nr. 9).

H. Loewen: Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. (Zeitschr. f. angew. Chem. **25** S. 1553—1560 [1912].)

Der Verfasser erörtert zunächst die älteren Ansichten über den Vorgang der Heißvulkanisation des Kautschuks und unterzieht sodann die Arbeit Wo. Ostwalds (Zeitschr. f. Chem. und Ind. der Kolloide 1910 8136) über das gleiche Thema einer kritischen Betrachtung. Wo. Ostwald vertrat daselbst den Standpunkt, daß sich die bei der Heißvulkanisation beobachteten Erscheinungen durch die Annahme eines Adsorptionsvorganges befriedigend erklären lassen. Demgegenüber kommt H. Loewen zu dem Schlusse, daß die Gründe, die Wo. Ostwald für eine adsorptions-theoretische Auffassung anführt, ebensogut für eine rein chemische Auslegung des Vulkanisationsprozesses sprechen. Zu Gunsten einer rein chemischen Erklärung desselben spricht außerdem die Tatsache, daß der gebundene Schwefel des Kautschuks mehr oder weniger vollständig in seine Derivate, wie Bromid und Nitrosit, übergeht.

H. Loewen: Zur Theorie der Vulkanisation. (Zeitschr. f. angew. Chem. **25** S. 1810—1612 [1912].)

Spence und Scott (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide **8**, S. 304; **9**, S. 300 [1911]) hatten auf Grund ihrer Arbeiten über die Theorie der Vulkanisation folgende Schlüsse gezogen: 1. Der gebundene Vulkanisationsschwefel ist chemisch mit dem Kautschuk verbunden und nicht nur von ihm absorbiert. 2. Eine Schwefeladsorption findet bei der Vulkanisation statt. Diese Adsorption ist aber auf den sogenannten freien Schwefel beschränkt und erstreckt sich nicht auf den gebundenen Schwefel. 3. Der sogenannte freie Vulkanisationsschwefel besteht in Wirklichkeit aus adsorbiertem Schwefel und einer größeren oder geringeren Menge von „freiem“ Schwefel, die von den Vulkanisationsbedingungen abhängt. Diese Schlüsse wurden aus Versuchen über die Extraktion des Schwefels aus vulkanisiertem Kautschuk gezogen. Die Tabellen und Kurven, die von Spence und Scott aus ihren Versuchen aufgestellt wurden, gestatten aber nach Ansicht des Verfassers weder die Feststellung zweier, sich grundsätzlich unterscheidender Formen des ungebundenen Schwefels, noch überhaupt die Annahme von Adsorption, weil das verschiedene Verhalten nicht durch die Natur des Schwefels, sondern durch die Menge des angewendeten Azetons verursacht wird. Die die gesamten extrahierten Schwefelmengen darstellenden Kurven haben zwar äußerlich große Aehnlichkeit mit Adsorptionskurven, es fehlt ihnen aber jede innere Beziehung zu diesen. Adsorptionsisothermen stellen nämlich gemäß der Gleichung $e = a \cdot e^{\frac{1}{n}}$ die Beziehung der Menge der absorbierten Substanz (e) zur Anfangskonzentration (e') dar, während die Kurven von Spence und Scott nur den Verlauf der Schwefelabnahme nach der verschiedenen Anzahl der Extraktionen wiedergeben und zwar ohne jede Beziehung zwischen Anfangs- und Endkonzentration. Konstruiert man aber aus den gegebenen Zahlen „Adsorptionsisothermen“, so erhält man Kurven, die niemand für „typische Adsorptionskurven“ halten wird.

F. E. Whitney: Ueber ein Prüfungsverfahren für Vollreifen. (India Rubber Journ. 1912, S. 593—594 [1912].)

Die Koagulation: Ihre Technik und Chemie. (India Rubber World 1912, S. 527—528.)

M. G. Austerweil: Die Wasserstoffdurchlässigkeit gummierter Ballonstoffe. (India Rubber World 1912, S. 543.)

Cheneveau und Heim: Mechanische Prüfung von Kautschuk. (India Rubber Journal 1912, S. 405.)

P. Hoffmann: Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Radreifen. (Gummiztg. **26**, S. 1969 [1912].)

K. Memmler und A. Schob: Beiträge zur Frage der mechanischen Weichgummiprüfung. (Gummiztg. **27**, S. 2—7 [1912].)

Als Radbereifungsmaterial, beispielsweise für Automobile, erfährt der Gummi eine Druckbeanspruchung, der sich eine äußere mechanische Abnutzung durch das Straßenbaumaterial hinzugesellt. Die Verfasser beschäftigten sich mit der Frage, in welcher Weise zweckmäßig das Material für derartige Gummibereifungen mechanisch zu prüfen ist. Versuche mit Gummiwalzen, die zwischen zwei Metallplatten eine hin- und herrollende Bewegung auszuführen hatten, während sie gleichzeitig durch auf die obere Platte aufgelegte Gewichte eine bestimmte Belastung erfuhren, konnten zu keinem befriedigenden Abschlusse gebracht werden. Darauf ging man zu einer kugelförmigen Probenform über. In einer auf der Tischplatte aufgeschraubten Gußeisenplatte wurde eine Rinne eingedreht von kreisförmiger Gestalt. Um einen festen vertikalen Dorn läuft eine Schnurscheibe, die unmittelbar auf der Probekugel von 30 mm Durchmesser aufliegt und von einem kleinen Antriebsmotor in Umdrehung versetzt wird. Auf die Antriebsscheibe können mehrere Aufsatzgewichte bis zum Gesamtgewicht von 100 kg aufgesetzt werden. Durch die Auflagerreibung nimmt die Probekugel am Umlauf der Antriebsscheibe teil und läuft sonach ständig unter Belastung von oben her in der Rinne. Die Versuche zeigten, daß die Gummikugeln unter dem Einflusse der dauernden Druckbeanspruchung Zermürbungserscheinungen zeigten, die in der Regel von Innen heraus eingeleitet wurden. Bei den verschiedensten Gummisorten ergaben sich zum Teil außerordentlich charakteristische Zerstörungserscheinungen. Auch wurde beobachtet, daß die verschiedenen Gummisorten nach bestimmten Umdrehungszahlen des Apparates außerordentlich verschiedenen Grad der äußeren Abnutzungserscheinungen aufwiesen, der durch Feststellen der Gewichte der Kugel ermittelt wurde. In einem weiteren Apparate für Abnutzungsversuche läuft ein Gummiring von den Abmessungen, wie sie auch für die Zerreißversuche benutzt werden, zwischen zwei glatten Metallwalzen, von denen die untere angetrieben wird, während die obere den Gummiring belastet. Die verschiedenen geprüften Gummisorten wiesen auch in diesem Apparate recht verschiedene und charakteristische Abnutzungserscheinungen auf, deren Verlauf durch Wägung des Ringes festgestellt wurde. Für Materialien, die einer abschleifenden Wirkung ausgesetzt sind (wie Gummiabsätze), wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet. Ein zylindrisches Glasgefäß von etwa 80 mm Durchmesser und 190 mm Höhe ist bis nahe zum oberen Rande mit losem Schmirgel bestimmter Korngröße gefüllt. Am unteren Ende einer senkrechten, in den Schmirgel hineinragenden Spindel, die mittels Schnurscheibe angetrieben wird, ist die zu prüfende Gummiprobe in Form einer kreisrunden Scheibe befestigt. Das Gewicht der Probe wird vor dem Einbau und nach bestimmter Umdrehungszahl ermittelt und dient als Maß für die Abnutzung. Die Verfasser machen genaue Angaben, wie die Versuche am zweckmäßigsten auszuführen sind und teilen die Ergebnisse mit, die mit den verschiedenen Verfahren erzielt wurden.

Reparaturen von Automobilbereifungen. (Gummiztg. **27**, S. 16—18 [1912].)

Anregungen für die Fabrikation von Gummiabsätzen Gummi-Ztg. **27**, S. 53—55 [1912].)

Bakelit und Resinit. (Die Zelluloidindustrie (Beilage der Gummiztg.) **8**, S. 2—3 [1912].)

Ueber Herstellung und Eigenschaften dieser Materialien, sowie über ihre verschiedenartigen Verwendungszwecke.

G. Spence und J. Young: Ein Vergleich einiger Methoden für die Schwefelbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk insbesondere mit der elektrolytischen Oxydation. (India Rubber Journal 1912, S. 1312, 40 und 88.)

Die Verfasser unterzogen die Methoden von Carius, Henriques und die von Gasparini einer vergleichenden Prüfung Die Methode von Carius ist zwar immer die beste, wenn es auf Genauigkeit ankommt, sie ist aber zur Ausführung vieler Bestimmungen in möglichst kurzer Zeit zu beschwerlich. Aehnliches gilt für die alte Methode von Henriques, sowie deren Modifikationen nach Frank und Marckwald, Wagner und anderen. Als einfachste und zuverlässigste Bestimmungsform des Schwefels in vulkanisiertem Kautschuk erwies sich die elektrolytische Oxydation, wie sie zuerst von Gasparini zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen angegeben und später von Hinrichsen auf Kautschuk übertragen wurde. Die Verfasser führten die Schwefelbestimmungen in folgender Weise aus: 0.5 g Kautschuk werden in einen mit Uhrglas versehenen Becherglas von 200 ccm gegeben, mit konzentrierter Salpetersäure (spz. Gw. 1.4) bedeckt und auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Sobald die Reaktion beginnt, wird das Becherglas vom Wasserbad genommen. In 2—3 Minuten ist der Kautschuk gelöst. Nun werden zu der Flüssigkeit 30 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) gegeben und dann läßt man mittels zweier Platinelektroden einen elektrischen Strom von 3 Ampèrs (6—8 Volt) durch die Lösung gehen. Die Zeit des Stromdurchgangs richtet sich nach der Kautschukmischung, die vorliegt. Dann werden die Elektroden abgespült, 1 g reines Natriumkarbonat in das Becherglas gegeben und die Lösung zur Trockne verdampft. Nach mehrmaligem Abrauchen mit Salzsäure wird die gebildete Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

K. Memmler und A. Schob: Beiträge zur Prüfung von Ballonstoffen. Einiges über Zerplatzversuche. (Mitteil. a. d. Kgl. Materialprüfamt **30**, S. 202—212 [1712].)

Die Verfasser berichten über Versuche, die mit 5 verschiedenen diagonal doublierten, gelben Ballonstoffen vorgenommen wurden.

Bücher-Besprechungen.

Roald Amundsen, Die Eroberung des Südpots. 2 Bde. geb. M. 22.—. Mit 300 Textabbildungen, 8 farbigen Bildern und 15 Karten und Plänen. München, J. F. Lehmanns Verlag.

Immer kleiner wird der von den Menschen noch unberührte Teil der Erde, jedes Jahr erschließt uns neue, bislang unbekannte Gebiete. Nordpol und Südpol haben am längsten allen Versuchen, sie zu erforschen, Widerstaud geleistet. Nansen, André, Peary, Cook und viele andere drangen gegen den Nordpol vor, Nordenskjöld, Scott, Shackleton machten Vorstöße gegen den Südpol, das eigentliche Ziel hatte bisher niemand erreicht. Roald Amundsen, einem schon durch die Auffindung der nordwestlichen Durchfahrt zwischen Nordamerika und dem Polargebiet bewährten Forscher, war es beschieden, am 14. Dezember 1911 als erster die Flagge seines norwegischen Vaterlandes am Südpol aufzupflanzen und damit unsere Kenntnis der Antarktis um ein gutes Stück zu erweitern. Seine Reiseerlebnisse und die vorläufigen Ergebnisse seiner Forschungen hat Amunden in einem



zweibändigen Werke niedergelegt, dessen deutsche Ausgabe soeben zum Preise von 22 Mk. im Verlage von J. F. Lehmann in München erschienen ist. Die deutsche Ausgabe kommt als erste zur Ausgabe und ist noch vor der norwegischen Originalausgabe fertig geworden, dabei ist die deutsche Ausgabe mit prächtigen farbigen Bildern ausgestattet, die in der norwegischen Ausgabe fehlen. Die letzten Jahre haben uns auf dem Gebiete der Reisebeschreibungen eine Fülle von Literatur gebracht, aber kaum eine kann sich mit Amundsens Werk messen. Schon rein äußerlich stellt das Werk eine Musterleistung des Buchgewerbes dar. Es enthält 300 Abbildungen nach Originalphotographien, die an sich schon das Interesse des Lesers fesseln. Die acht farbigen Kunstbeilagen nach Oelgemälden des bekannten Münchner Malers W. L. Lehmann bilden einen erlesenen Buchschmuck und der geschmackvolle Einband Karl Kunsts, ebenfalls eines angesehenen Münchner Malers, ist ein durchaus dem Inhalt entsprechendes Gewand des Werkes. 15 Karten und Pläne erleichtern den Ueberblick über das ganze Gebiet.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

D. R. P. 250086 vom 29. VII. 1911, Zus. z. D. R. P. 235311 vom 12. II. 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3). Zur Ueberführung von Pinakon in das Dimethylbutadien verwendet man hier statt der sauren Salze der Schwefelsäure sauer reagierende neutrale Sulfate. Es werden z. B. 1000 Teile Pinakon mit 100 Teilen gewöhnlichem Alaun im Destillationsapparat auf 140° erhitzt. Es destillieren etwas unverändertes Pinakon, Wasser und Pinakolin und das β-γ-Dimethylerythren über. Letzteres wird durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 77% der Theorie. S.

D. R. P. 251217 vom 11. I. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Man zersetzt Petroleum oder Petroleumfraktionen oder -rückstände mit Hilfe von heißen Kontaktkörpern oder heißen Flächen und scheidet aus den so erhältlichen Gasgemischen das Erythren ab. Eine aus kaukasischem Petroleum gewonnene Fraktion vom Siedepunkt 70—100° wird in einem Reaktionsapparat derart erhitzt, daß die Dämpfe über ein aus Platindrähten geformtes Netzwerk streichen, das elektrisch auf dunkle Rotglut erhitzt ist. Das nicht veränderte Ausgangsmaterial fließt in das Siedegefäß zurück, während die Gase durch gute Kühlung von leicht siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen befreit werden. In den nun entweichenden Gasen finden sich neben anderen Kohlenwasserstoffen beträchtliche Mengen Erythren. Das Gasgemisch wird durch starke Kühlung oder Kompression oder durch beides gleichzeitig verflüssigt und aus der Flüssigkeit wird das Erythren durch fraktionierte Destillation herausdestilliert. Oder man leitet das Gasgemisch z. B. durch Brom, gewinnt aus den erhaltenen Bromiden das charakteristisch kristallisierende Erythrentetrabromid durch fraktionierte Destillation und Kristallisation und führt es in Erythren über. Man gewinnt so Erythren in einer Ausbeute, die die technische Verwertung des Verfahrens ermöglicht. S.

D. R. P. 251330 vom 2. III. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pinakons. Das Verfahren besteht darin, daß man die Homologen des Azetons mit Aluminiumamalgam oder amalgamiertem Aluminium behandelt. Es wird z. B. zu 360 Teilen Aluminiumspäne, die in einem mit Rückflußkühler versehenen Rührkessel gelinde angewärmt sind, eine Lösung von 250 Teilen Quecksilberchlorid in 2840 Teilen Diäthylketon allmählich zufließen gelassen. Alsdann werden 1600 Teile Benzol zugesetzt. Nach mehrstündigem Erwärmen wird die Reaktionsmasse nach dem Erkalten mit 2000 Teilen Eiswasser zersetzt. Das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wird durch Zusatz der nötigen Menge Salzsäure in Lösung gebracht. Das sich abscheidende Oel wird abgehoben, sorgfältig säurefrei gewaschen und im Vakuum fraktioniert. Das entstandene Tetraäthylglykol siedet bei 17 mm bei 116—119° und hat nach Umkristallisieren aus Aether den Schmp. 27—28°. S.

D. R. P. 251331 vom 2. III. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pinakons. Die Homologen des Azetons werden mit Magnesium unter Zusatz von Quecksilberverbindungen behandelt. Es wird z. B. zu 360 Teilen Magnesiumspäne, die in einem Rührkessel mit sehr gut wirkendem Rückflußkühler im Wasserbade gelinde erwärmt werden, eine Lösung von 200 Teilen Quecksilberchlorid in 2400 Teilen Methyläthylketon zufließen gelassen, dann werden weitere 1600 Teile Benzol nachgesetzt. Wenn nach einigen Stunden, während welcher Zeit zweckmäßig gerührt wird, die Reaktion nachgelassen hat, läßt man die Masse erkalten. Alsdann zersetzt man sie mit 2000 Teilen Eiswasser. Das sich dabei abscheidende Oel wird abgeschöpft, von der halbfesten Masse abgepreßt und im Vakuum fraktioniert. Das erhaltene Dimethyläthylglykol siedet bei 3 mm bei 78—79°. S.

D. R. P. 252160 vom 13. I. 1911. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Estern der Butenole. Auf die 1·3-Butadiene der Formel $CH_2:C\cdot CH:CH_2$ (R = Wasserstoff oder Alkyl) läßt
|
R
man Fettsäuren unter Zusatz eines geeigneten Kondensationsmittels einwirken. 100 Gewichtsteile Isopren werden mit 300 Gewichtsteilen Eisessig und 1 Gewichtsteil konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden auf etwa 50° erhitzt. Da sehr bald Selbsterhitzung eintritt, muß dafür gesorgt werden, daß diese Temperatur nicht überschritten wird. Es wird mit Wasser verdünnt und der sich abscheidende Ester mit Wasser neutral gewaschen. Durch Fraktionieren erhält man Methylbutenolazetat, welches unter anderem als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Isoprenderivaten dienen kann. S.

D. R. P. 252499 vom 23. V. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von α-γ-Butadièn und seinen Derivaten. Hydrierte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, die mindestens eine Doppelbindung enthalten, oder solche Substanzen, welche in diese Kohlenwasserstoffe übergehen können, nach Ueberführung in diese, oder Zyklopentene werden für sich oder in Mischung mit indifferenten Gasen bei gewöhnlichem oder besser vermindertem Druck auf höhere Temperaturen erhitzt. S.

Französisches Patent 444588. Benno Borzykowski. Verfahren zur Herstellung gefärbter Zelluloseester. Man kennt bereits Verfahren zum Färben von Seide aus Zelluloseazetat oder zur Herstellung gefärbter Azetatseide. Man hat z. B. zuerst die Zellulose gefärbt und dann verestert oder man hat die Azetylzellulose gefärbt, indem man organische Lösungs- oder Quellungsmittel anwendete, die die Aufnahmefähigkeit der Zelluloseester für Farbstoffe erhöhten. Nach dem vorliegenden Verfahren erhält man nun durch eine einzige Behandlung gefärbte Zelluloseester, die bemerkenswert wasch- und lichtecht sind dadurch, daß man den Farbstoff in dem Azidylierungsgemisch direkt oder in einem Teil der z. B. verwendeten Essigsäure auflöst und dann in dieser Farbstofflösung die Zellulose, Hydrozellulose oder Oxyzellulose zur Lösung bringt. Da es heute eine große Menge säureechter Farbstoffe gibt, so kann man nach diesem Verfahren ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit geeigneten Farbstoffen lebhaft gefärbte azidylierte Produkte herstellen, die bemerkenswert echt sind. Läßt man eine so gefärbte Lösung von Formyl-, Azetyl- oder Propionylzellulose in ein Fällungsmittel wie Wasser, Benzol, Alkohol usw. austreten, so erhält man die gewünschten Gebilde, lebhaft und klar gefärbt, die in dem Fällbade nicht abfärben, bei der Nachbehandlung in der Farbe nicht zurückgehen und ebenso widerstandsfähig sind wie im ungefärbten Zustande. Die gefärbten Zelluloseprodukte gehen durch Behandlung mit Lösungsmitteln wie Chloroform, Azeton, Aethylendichlorid usw. klar in Lösung und können ohne Aenderung der Nuance weiterbehandelt werden. Man bringt z. B. 100 Teile gereinigte und getrocknete Baumwolle in ein Gemisch von 450 Teilen wasserfreier Essigsäure und 400 Teilen Essigsäure, die 2 Prozent konzentrierter Schwefelsäure enthält. Dazu setzt man eine Lösung von Bismarckbraun in 100 Teilen Essigsäure zu und erhitzt im Wasserbade, bis sich eine klare, braune Lösung gebildet hat. Man kann den Farbstoff auch ohne besonderes Lösen dem Azetylierungsgemisch unter Umrühren zusetzen, man erhält auch dieselben Resultate, wenn man den Farbstoff vor dem Erhitzen oder zu dem fertig bereiteten Azetylierungsgemisch zugesetzt. Zur Verwendung können auch gelangen Metanilgelb, Chrysophenin G, die lichtechten Scharlachmarken, substantive Schwarz usw. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 15925, Zusatz zu 436556. Antoine Boisson. Einrichtung zur Herstellung glänzender Fäden aus Zelluloselösungen. Wie im Hauptpatent (vergl. „Kunststoffe" 2. Jahrgang, Nr. 11, Seite 213) gesagt ist, besteht die Einrichtung in der Benutzung einer Spinnvorrichtung, die eine Spinnscheibe mit einer grossen Zahl von Löchern hat. Die Spinnscheiben müssen aus einer gegen Reibung und die benutzten Chemikalien beständigen Masse bestehen. Vorteilhaft verwendet man für die Spinnscheiben Flimmer, mit Iridium überzogenes Gold, Ebonit usw. S.

Französisches Patent 443897. P. Girard. Verfahren zur Reinigung von Zellulose, die zur Herstellung künstlicher Fäden bestimmt ist. Man hat als Ersatz für die teure Baumwolle zur Kunstfädenherstellung Holzstoff zu verwenden gesucht, der jedoch immer eine gewisse Menge von Lignozellulosen, Harzen, Gummistoffen, chinonartigen Körpern usw. enthält. Diese Stoffe sind schädlich, besonders für die Herstellung von Zellulosexanthogenat. Es wurde gefunden, daß von Harzen und chinonartigen Körpern befreiter Holzstoff sich für die verschiedenen Phasen der Fabrikation besser eignet und ein weicheres, elastischeres und haltbareres Produkt liefert. Nach der vorliegenden Erfindung wird der zerkleinerte oder in Blätter gebrachte Holzstoff mit Flüssigkeiten behandelt, die die Zellulose nicht lösen, aber energisch die Harze lösen, z. B. mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol, Azeton, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorderivaten von Aethan oder Aethylen, z. B. Trichloräthylen, die einzeln oder zusammen angewendet werden und mit 5—10% käuflicher wässriger Formaldehydlösung versetzt sind. Die Behandlung wird vorgenommen in einem Apparat, der die Wiedergewinnung des Lösungsmittels ge-

stattet, z. B. einem zur Fettextraktion mit einem flüchtigen Lösungsmittel dienenden Apparat. Man kann mit kontinuierlicher Auslaugung arbeiten und das Lösungsmittel konstant in den Destillationskessel zurückleiten, oder sukzessive in der Wärme oder Kälte mazerieren, oder die Dämpfe des Lösungsmittels durch die Masse gehen lassen. Die Verwendung des Formaldehyds hat zwei Zwecke: dieser Stoff dient als Antiseptikum und das in ihm enthaltene Wasser verhindert, daß die Zellulosefasern unter dem Einfluß des Lösungsmittels zusammenkleben. Das Wasser läßt der Masse ihre ganze Porosität und das Lösungsmittel kann in das Innere der Zellulosestücke eindringen. Die Harze werden durch Destillation des Lösungsmittels wiedergewonnen. S.

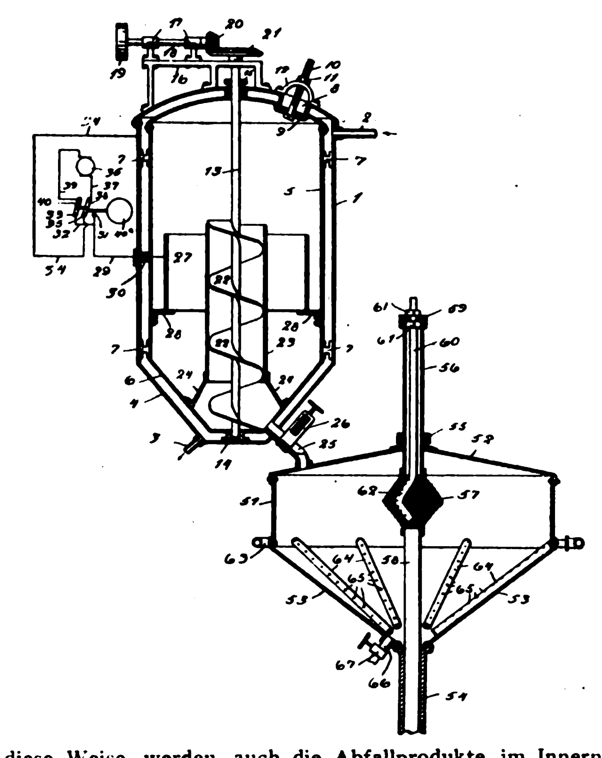
Französisches Patent 444462. Joseph Ubertin in Bastia, Korsika. Neues Verfahren zur Herstellung von Seide aus allen Arten von Stoffen. Frisches Fleisch oder Fleisch von allen möglichen Säugetieren, Vögeln oder Fischen, tierische und pflanzliche Abscheidungen im frischen Zustande, Milch, Urin von allen Tieren, das Blut der Schlachthäuser, der Blutkuchen und das Serum, alle reifen Früchte und die grasigen Teile von Pflanzen, Blätter und Blüten, grasartige Pflanzen und auch anorganische Stoffe werden fein gepulvert und mit genau berechneten Mengen Wasser und Alkali oder Erdalkali in geschlossenen Gefässen erwärmt. Die dicke Masse wird gut durchgerührt, damit Klumpenbildung vermieden wird und durch Einleiten von Induktionsströmen elektrolysiert. Die Elektrolyse wird fortgesetzt, bis kein Niederschlag mehr zu sehen ist und die Flüssigkeit eine gleichmäßige Farbe angenommen hat, die der Farbe des verwendeten Stoffes in frischem Zustande entspricht. Dann werden mit feinen Spitzen aus Gold oder Platin von der Oberfläche der Flüssigkeit her Fäden in senkrechter Richtung hochgezogen, die feiner als Spinnfäden sind und auf Haspeln, Spulen oder Walzen aufgenommen werden. Die Fäden werden dann abgewunden und je nach dem beabsichtigten Zwecke zu mehreren vereinigt. S.

Amerikanisches Patent 1034235. J. Hermans in Herrenhausen b. Hannover (E. de Haën, Chemische Fabrik List in Seelze b. Hannover. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. Es ist bekannt, daß alkalisch gemachte Salzlösungen eine beträchtliche fällende Wirkung auf Kupferoxydammoniakzellulose-lösungen ausüben. Die erhaltenen Fäden entsprechen aber den an sie gestellten Forderungen nur in beschränktem Maße. Sie besitzen nur geringe Dehnbarkeit und Festigkeit und können daher nicht in allen Zweigen der Textilindustrie verwendet werden. Nach der vorliegenden Erfindung werden alkalischen Salzlösungen, z. B. einer Nitratlösung, genügende Mengen von Nitriten zugesetzt. Dadurch wird nicht nur die Schnelligkeit der Fällung beträchtlich erhöht, sondern es wird vor allem ein Faden erhalten, der an Festigkeit und Elastizität den Produkten überlegen ist, die mit anderen kombinierten Salzlösungen, mit Säuren oder Natronlauge erhalten werden können. Ein passendes Fällbad besteht z. B. aus 25,0 kg Natriumnitrat, 15,0 kg Natriumnitrit, 4,5 kg Natronhydrat, 55,5 kg Wasser. Mit Präzisionsinstrumenten ausgeführte Untersuchungen ergaben in allen Fällen, daß die Stärke und Elastizität der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fäden ungefähr 50% höher ist als die der besten bisher erhaltenen. So hatten nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellte Fäden die hohe Elastizität von 236 mm auf 1 m, während unter denselben Bedingungen mit den bekannten Verfahren folgende Zahlen erhalten wurden: 1. mit einem Fällbad aus 30%iger Schwefelsäure hergestellte Fäden zeigten eine Dehnung von 128 mm, 2. ein Fällbad aus Natronlauge von 40° B gab Fäden mit 162 mm Dehnung auf 1 m, 3. ein Fällbad aus 30 kg Chlornatrium, 4,5 kg Natronhydrat und 65,5 kg Wasser gab Fäden mit 104 mm Dehnung. Die Nachbehandlung der Fäden geschah in allen Fällen in derselben Weise. Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fäden färben sich schnell und gleichmäßig, besser als mit anderen Fällbädern erhaltene. Die wertvollste Eigenschaft der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fäden ist aber, daß sie sich in der Weberei verwenden lassen, was mit den bisher erhaltenen Produkten nicht möglich war. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R. P. 249947 vom 30. 12. 1910. Dr. Kurt Gottlob in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von zur Ueberführung in Kautschuk oder kautschukartige Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen. Terpene werden der Einwirkung einer Energiequelle so kurze Zeit ausgesetzt, daß keine wesentliche Zersetzung der gebildeten Diolefine stattfindet. In ein Gefäß mit dem Terpen taucht z. B. ein durch den elektrischen Strom im Glühen erhaltener Körper. Die in unmittelbarer Berührung mit dem Glühkörper stehende Flüssigkeit zersetzt sich an diesem unter Bildung von Isopren und höher siedenden Kohlenwasserstoffen. Dabei gerät die Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe des Heizkörpers in heftiges, wallendes Sieden und der ganze Kolben mit seinem Inhalt erwärmt sich über 100°, so daß das gebildete Isopren sofort nach seiner Entstehung heraussiedet und auf diese Weise nur einmal, nämlich im Moment seiner Bildung mit dem Heizkörper in Berührung kommen kann. Der Apparat ist mit einem Rückflußkühler versehen, der das Isopren, nicht aber das Terpen und die hochsiedenden Zersetzungsprodukte passieren läßt. Infolgedessen kommen immer neue Mengen des Ausgangsproduktes und der hochsiedenden Zersetzungsprodukte mit dem Glühkörper in Berührung; das chemische Gleichgewicht zwischen dem Ausgangsprodukt und den höher siedenden Zersetzungsprodukten einerseits und den niedrig siedenden Zersetzungsprodukten (Isopren) andererseits, das der Temperatur der Heizkörper jeweils entspricht, wird durch die rasche Entfernung des gebildeten Isoprens fortlaufend zugunsten einer kontinuierlichen Neubildung von Isopren verschoben. Der Prozeß kann noch gefördert werden durch kräftiges Rühren der Flüssigkeit im Kolben, wodurch noch rascher immer neue Teile der Flüssigkeit an den glühenden Körper gebracht werden. Die Ausbeute beträgt je nach dem Ausgangsmaterial, verschiedenen Sorten Terpentin oder Limonen, 20—30% und mehr an Gewichtsprozenten Isopren. S.

D. R.-Patent Nr. 252194 vom 30. IX. 1911. The Moore Architektural and Engeneering Co. in Akron. V. St. A. Verfahren zur Wiedergewinnung von Gummi aus Gummiabfall. Der Abfall wird mit einer Sodalösung unter eventuellem Zusatz einer Lösung von Eisenoxyd unter Druck erhitzt und unter fortwährendem Umrühren wird ein elektrischer Strom durch die Masse geschickt, worauf letztere mit Wasser wiederholt ausgewaschen wird. Zweckmäßig wird der Strom in periodischen Zwischenräumen umgekehrt. Die Abfallstoffe werden erst zerkleinert und unter Zusatz einer Lösung in die Kammer 5 (vgl. Abb.) eingebracht. Die vorzugsweise benutzte Lösung besteht für je 100 kg zerkleinerte Abfälle aus 600 l Wasser und 30 kg Natriumhydrat oder Kaliumhydrat und $^1/_2$ kg Eisenoxyd in Lösung. Die gesamte Masse wird beständig auf höheren Tempereturen erhalten dadurch, daß Dampf aus der Röhre 2 zwischen die Behälter 1 und 5 eingeführt wird. Die besten Resultate werden erzielt, wenn die Temperatur im Behälter 5 zwischen 165 und 190°, vorzugsweise nahe 185°, gehalten wird. Dies entspricht einem Dampfdruck von 7 bis 13 Atmosphären.



Auf diese Weise werden auch die Abfallprodukte im Innern unter Druck erhalten. Bei der Umrührung werden die Lösung sowie die Abfallstoffe selbst fortwährend in innige Berührung mit dem Zylinder 27 und der Behälterwand 5 gebracht. Der zwischen dem Zylinder und der Wand befindliche Teil ist der Wirkung des Stromes ausgesetzt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß der größere Teil det Abfallsprodukte einen ziemlich großen Prozentsatz von Mineralien enthält, namentlich Schwefel. Der Strom geht durch die Lösung hindurch, welche infolge des kleinen Gehalts von Eisenoxyd elektropositiv ist, und die Abfallprodukte werden zersetzt, wodurch die Mineralien daraus ausgeschieden werden. Dadurch, daß in zeitlichen Zwischenräumen die Polarität der Elektroden umgekehrt wird, wird der Wirkungsgrad der Behandlung ein besserer. Der Schwefel in den Abfallprodukten geht infolge des Einflusses der Flüssigkeit und infolge der elektrolytischen Wirkung selbst in Lösung und wird in dieser Form aus dem Behälter entfernt. Elektrolytische Wirkung trägt namentlich dazu bei, die minderwertigen Bestandteile des Gummis, welche schon vor der Vulkanisation darin waren, zu entfernen, so daß der Gummi nahezu in denselben reinen Zustand zurückverwandelt wird, den er vor der Vulkanisation zeigte. Die Umkehr des Stromes verstärkt die Wirkung. Nach Durchführung dieser Stufe des Verfahrens werden die Abfallprodukte und die Lösung durch die Röhre 25 in den Reinigungsbehälter eingeschickt. Dieser Behälter ist vorzugsweise bis zu einer bestimmten Höhe mit heißem Wasser gefüllt, welches die benutzten Chemikalien und unbrauchbaren Stoffe auswäscht. Zur Verstärkung der Wirkung des Wassers wird Dampf in die Röhre 63 eingelassen, von wo er in die Abzweigung 64 tritt und durch die Bohrungen 65 entweicht. Diese Dampf-

strahlen erhalten die Lösung fortwährend in siedendem Zustande. Nachdem der Reinigungsprozeß genügend lange vorgenommen wurde, wird die Röhre 56, der Käfig 57 und die Röhre 58 gesenkt, bis der Käfig vollständig in die Lösung eintaucht. Die Lösung tritt dann durch das Drahtgeflecht in die Röhre 58 ein und läßt so nur die zerkleinerten Gummistücke im Behälter. Nach Entfernung des größeren Teiles der Flüssigkeit wird der Käfig 57 wieder angehoben und frisches Wasser durch die Röhre 60 eingeschickt, welches durch die Düse 61 austritt. Gleichzeitig wird die Düse gedreht, so daß die Wasserstrahlen durch alle Teile der Käfigwand hindurchtreten und dieselbe bespülen. Ist der Behälter mit Wasser teilweise gefüllt, so wird wieder Dampf durch die Röhren 64 eingelassen. und der Reinigungsprozeß wird nach Belieben wiederholt. Wenn sich dann noch eine beträchtliche Wassermenge in dem Reinigungsbehälter befindet, wird das Ventil 67 geöffnet und der Gummi mit dem darin befindlichen Wasser fließt auf passend angeordnete Siebe, auf denen er getrocknet wird. Die besten Ergebnisse werden bei einer Spannung von 4,6 Volt und bei einer Stromstärke von 700 bis 1000 Ampere erzielt, wobei die Richtung des Stromes zwischen 60 mal per Minute und sechsmal per Stunde, vorzugsweise jedoch zwölfmal per Stunde, umgekehrt wird. K.

D. R.-Patent Nr. 253517 vom 7. VIII. 1910. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten. (Zusatz zum Patent 252705 vom 6. Juli 1910.) Im Patent 252705 ist ein Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten beschrieben worden, die dadurch erhalten werden, daß man oxydierte Oele in Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Formaldehyd oder formaldehydentwickelnden Substanzen behandelt. Weiter hat sich ergeben, daß man die Elastizität der mit oxydierten Oelen gemäß vorliegendem neuen Verfahren erhaltenen Reaktionsprodukte wesentlich erhöhen kann, wenn man den oxydierten Oelen Phenole zusetzt. Beispiel: 4 kg Naphthol werden in 50 kg oxydiertem Rizinusöl gelöst und sodann dieser Lösung ein Gemisch von 20 kg Formaldehyd 30 prozentig und $2^1/_2$ kg Salzsäure zugesetzt. Beim Erwärmen auf 90 bis 100° bildet sich ein äußerst elastischer fester Körper. Da die Produkte der vorliegenden Erfindung u. a. für die Zwecke der Linoleum-, Kunstleder-, Dichtungs- und Isoliermaterialienfabrikation dienen sollen, so kann man, um derartige Produkte sofort zu erzeugen, der Reaktionsmasse indifferente Körper und Füllmittel, die nicht selbst mit den Reaktionsstoffen in Reaktion zu treten brauchen, zusetzen. wie z. B. Korkmehl, Holzmehl, Zellulose, Ton, Erdfarben, Kieselgur und andere Füllstoffe beliebiger Art, je nach den besonderen Eigenschaften, die die fertigen Produkte erhalten sollen. K.

D. R.-Patent Nr. 253518 vom 7. VIII. 1910. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. Verfahren zur Herstellung elastischer Massen. (Zusatz zum Patent 252705 vom 6. Juli 1910.) Im Patent 252705 ist ein Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten beschrieben worden, die dadurch erhalten werden, daß man oxydierte Oele in Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Formaldehyd oder formaldehydentwickelnden Substanzen behandelt. Weiter hat sich ergeben, daß man die Elastizität der mit oxydierten Oelen erhaltenen Reaktionsprodukte wesentlich erhöhen kann, wenn man den Oelen Phenole zusetzt. An Hand weiterer Versuche wurde nun ermittelt, daß sich an Stelle von Formaldehyd auch andere Aldehyde und wie Aldehyd wirkende Körper, so z. B. Kohlehydrate, wie Stärkemehl, Zucker (Glycose, Lävulose u. a. m.) verwenden lassen. Die Reaktion verläuft zwar etwas langsamer, führt aber ebenfalls zu teils sehr elastischen, teils zähen und klebrigen Produkten, welch letztere nach Zusatz von Füllmitteln ebenfalls auf Gebrauchsgegenstände verarbeitet werden können. K.

D. R.-Patent Nr. 253519 vom 7. VIII. 1910. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten. (Zusatz zum Patent 252705 vom 6. Juli 1910.) Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet eine Abänderung des Hauptverfahrens sowie der Ausführungsformen des Hauptverfahrens, die darin besteht, daß man außer den Phenolen auch andere Substanzen, die mit Aldehyden Reaktionen geben, wie pflanzliche und tierische Eiweißstoffe oder eiweißhaltige Körper (z. B. Casein, Milch, Blut), dem Reaktionsgemisch beigibt. Beispiel: 100 Teile Rizinusöl, bei etwa 150 bis 200° mit Luft während 12 Stunden behandelt, werden mit 15 Teilen Formaldehyd (30 prozentig), 5 Teilen konz. Salzsäure und 30 Teilen Casein unter schwachem Erwärmen zusammengerührt und langsam auf etwa 95° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur bildet sich ein zäher, elastischer Körper, welcher mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Beispiel II. 100 Teile Rizinusöl, oxydiert wie unter I., 15 Teile Formaldehyd (30 prozentig), 5 Teile konz. Salzsäure, 5 Teile Gelatine, gelöst in 15 Teilen Wasser, werden in gleicher Weise behandelt, wie unter I. angegeben. K.

D. R.-Patent Nr. 252705 vom 6. Juli 1910. Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten. Es hat sich ergeben, daß die oxydierten festen Oele sich sehr leicht mit Formaldehyd zu Produkten von ähnlichen Eigenschaften kondensieren lassen. Unter oxydierten Oelen werden solche Oele verstanden, die z. B. durch Einblasen von Luft oder Sauerstoffgas oder durch längeres Aussetzen an der Luft Sauerstoff aufgenommen haben (vgl. z. B. Hefter, „Technologie der Fette und Oele", Berlin 1910, III. Band, S. 371, 1. Absatz), und zwar kommen unter anderem in Betracht: oxydiertes Rüböl, Rizinusöl, Sesamöl, Mohnöl, Olivenöl, Leinöl und Tran. Das Verfahren gestaltet sich beispielsweise wie folgt: 300 kg Rizinusöl, die etwa 30 Stunden bei 140 bis 180° C mit einem Luftsrom behandelt worden sind, werden mit 100 kg Formaldehyd 40 prozentig und 100 kg Schwefelsäure 50 prozentig versetzt und auf etwa 80 bis 90° erwärmt. Alsbald tritt unter Schäumen Reaktion ein und das Produkt erstarrt zu einer kautschukähnlichen Masse. Diese wird nach dem Erkalten zerkleinert und durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure und überschüssigem Formaldehyd befreit. Statt Schwefelsäure können auch andere Kondensationsmittel, wie Salzsäure, Salzlösungen usw. genommen werden. K.

Schweizerisches Patent Nr. 55 559. Clemens A. Hasenbring in Hamburg. Verfahren zur Behandlung von weicher Vulkanfiber zum Zweck, dieselbe für die Verwendung zu Schuhsohlen geeignet zu machen. Die weiche Vulkanfiber (Qualität Flexible) wird 8–10 Minuten mit einer siedenden Mischung von 2 Teilen Leinöl und 17 Teilen Petroleum behandelt und nach dem Abtropfen an der Luft getrocknet. K.

Schweizerisches Patent Nr. 55 560. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die kautschukähnliche Masse aus Erythren wird mit (10 %) Schwefel vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 9045/1911. Dr. Arthur Sauer in Zwingenberg (Hessen) und Dr. Fritz Gösne in Stockheim (Oberhessen). Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk aus Soyaöl. Soyaöl wird mit Schwefel gemischt oder in Gegenwart von Luft erhitzt. Man kann auch Schwefelchlorid auf das Oel einwirken lassen. Das erhaltene Produkt wird bei Temperaturen unter 100° C mit Hilfe eines Luftstromes im Vakuum getrocknet. Setzt man während oder nach der angegebenen Behandlung dem Soyaöl einen Füllstoff zu, so erhält man einen Linoleumersatz. K.

Britisches Patent Nr. 29 213/1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Verhinderung der Zerstörung des synthetischen Kautschuks. Der aus Butadien, seinen Homologen oder Analogen erhältliche synthetische Kautschuk wird mit einer alkalischen Substanz (Ammoniaklösung, Dimethylaminlösung) behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 440 733. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Neuer Lack aus Zelluloseestern. Man löst Nitrozellulose in Salzen der Ester des Cyklohexanols, Cyklopentanols oder ihrer Homologen und Homologen mit und ohne Zusatz anderer Lösungen oder Quellmittel. K.

Französisches Patent Nr. 443 279. Michel-Pierre Boyon. Plastische, isolierende, unentzündbare und unlösliche Masse aus Leim. Man schmilzt Knochenleim und mischt ihn mit Apfelgelée, Kautschuklösung, Harz, Metall, Kokosfett, Natriumsulfit, Salz und Phosphorsäure. Alsdann behandelt man die erhaltene kautschukartige Masse mit einem Gemisch von Alkohol, weißen Ciment, Metall, Natriumsulfit, Salzsäure, Ammoniak, mit Chlor behandeltem Glyzerin, Phosphorsäure, Natriumcarbonat und Olivenöl. K.

Französisches Patent Nr. 443 287. George A. Henderson. Verfahren zur Herstellung farbiger Massen. Man verbindet mit einem Konservierungsmittel imprägnierte Holzteilchen durch ein Klebemittel mit einander. K.

Französisches Patent Nr. 443 912. Société P. Putois & Cie. Verfahren zur Vereinigung von Hornstaub zum Zwecke, Stoffe zu erhalten, die sich industriell verarbeiten lassen, insbesonders zu elektrischen Isolierzwecken. Man erhitzt unter Druck den Hornstaub eventuell unter Zusatz von Klebemitteln wie Blut, Leim usw. und preßt Platten aus der Masse. K.

Französisches Patent Nr. 443 923. Albin Baer. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man schmilzt Bitumen oder Harze (mit Lösungsmitteln wie Petroleum) mit Kalk oder anderen Oxyden, Schwefel oder Schwefelverbindungen und pulverisiertem Natriumsilikat zusammen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 031 814. Ottokar Henry Nowak in Chicago. Verfahren zur Herstellung platischer Stoffe aus Milch. Man mischt Kasein mit geringen Mengen Azeton und erhitzt es alsdann. Eventuell setzt man noch eine saure Substanz hinzu. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 035 538. Albert G. Clapp in Baintree (Massachusetts). Verfahren zur Herstellung einer Masse für Lederartikel. Man mischt Hydrozellulose mit einer Emulsion von Mineralöl, Harz, Fettsäure. Soda und Wasser und setzt Aluminiumsulfat zu. Dadurch entsteht ein unlöslicher Niederschlag, der mit der Zellulose zusammen mit faserigem Leder verarbeitet wird. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 94. Gum Tragasol und Cutiloid. Zollfrei. 1. Die als Gum Tragasol bezeichnete Ware ist eine farblose, gallertartige Masse, die nach Karbolsäure riecht. Nach dem Gutachten des Amtschemikers handelt es sich um einen mit wenig Karbolsäure haltbar gemachten, wässerigen, stärkefreien Pflanzenschleim, der weder als Saft von Früchten noch als Leim oder Gelatine angesehen werden kann. Die Ware ist nach der Tarifnummer 97 zollfrei zu belassen. 2. Die als Cutiloid bezeichnete Ware ist eine gallertartige Masse die wie Milchkaffee aussieht uud schwach nach Karbolsäure riecht. Nach dem Gutachten des Amtschemikers besteht die Ware aus: 94,96 Prozent Wasser, 4,75 Prozent festen Bestandteilen, 0,29 Prozent Asche. Die festen Bestandteile bestehen zu annähernd gleichen Teilen aus Tannin (Gerbsäure) und Pflanzenschleim (Tragasol). Die Ware, die mit wenig Karbolsäure haltbar gemacht ist, ist gleichfalls nach der Tarifnummer 97 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwert „Gummi" Ziffer 1. Die Ware soll als Appretur von Papier und Textilwaren Verwendung finden. Herstellungsland ist England. Die Angabe über die Beschaffenheit der Ware ist durch eine von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle vorgenommene Nachuntersuchung bestätigt worden.

Tarifnummern 68 und 642. Unterscheidung der Piassavafasern und Piassavastengel von Piassavaersatzstoffen. Aus gewerblichen Kreisen ist zur Sprache gebracht worden, daß die Schwierigkeiten der Unterscheidung des nach der Tarifnummer 642 zollpflichtigen Piassavaersatzstoffes von den nach der Tarifnummer 68 zollfreien Piassavafasern und Piassavastengel öfters zu einer unzutreffenden Zollbehandlung des Piassavaersatzstoffes und damit zu einer Schädigung der heimischen Piassavaindustrie führe. Insbesondere komme es vor, daß in bestimmte Längen geschnittene Piassavastengel und Piassavaersatzstoffe — miteinander vermischt und gleichmäßig gefärbt — mit dem Anspruch auf zollfreie Ablassung als Piassavastengel eingeführt und auch zollfrei eingelassen wurden, während das Gemenge bei richtiger Erkennung seiner Bestandteile der Tarifnummer 642 und dem Zollsatze von 6 M für einen Doppelzentner zuzuweisen ist. Der Königl. Preußische Finanzminister hat deshalb die Zollstellen seines Verwaltungsgebietes unter Mitteilung der hierunter aufgeführten Merkmale zur Unterscheidung der Piassavafasern und Piassavastengel von den Piassavaersatzstoffen auf den Gegenstand aufmerksam machen lassen. Die Piassavafasern (oder Piassavastengel) sind feine, rutenartige, in der Längsrichtung natürlich gewachsene und nur in der Querrichtung durchgebrochene oder durchgeschnittene Gebilde, während die Stengel des Piassavaersatzstoffes nicht für sich natürlich gewachsen sind, vielmehr durch Zerteilen, Reißen oder Spalten eines entsprechend vorgerichteten Bambusrohrstückes und demnächstiges Zerschneiden in der Querrichtung zu besonderen Längen gewonnen werden. Die rohen, ungereinigten Piassavafasern bestehen aus ungefähr 1 Meter und mehr langen, groben, zähen, dunkelbraunen bis schwärzlichen Fasern, die sich am Baume von den Blattrippen der sogenannten Strickpalme (Attalea funifera) ablösen. Sie hängen, nach der Zerstörung der übrigen Gewebsteile durch die Atmosphäre, an den Stämmen der Palmen frei herunter und werden durch Abreißen oder Abschneiden gesammelt und gebündelt in den Handel gebracht. An einzelnen Fasern haften oft noch Gewebsteile. Die gereinigten rohen Fasern sind frei von Gewebsteilen und kennzeichnen sich als fischbeinartige, elastische, glanzlose binsenartige Ruten, die in kürzeren Abmessungen gebündelt sind. Wenn die Piassavafaser auch nicht ganz rund, sondern mehr oder weniger abgeplattet ist, so läßt sie sich doch zwischen Zeigefinger und Daumen leicht hin- und herwälzen (ribbeln), wobei sich der abgeflachte, ovale Durchmesser durch ein einmaliges Schlagen bei der Umdrehung bemerkbar macht. Die Dicke der Faser beträgt 0,8 bis 2,5 Millimeter. Der Querschnitt zeigt bei der Besichtigung mit einer Lupe (12 bis 15fache Vergrößerung) ein länglichrundes bis rundes, binsenmarkartiges Feld mit einer kleinen, in der Mitte oder nach dem Rande zu liegenden Höhlung. Das innere Feld ist von einem bastartigen Rindenrand umgrenzt. Der Piassavaersatzstoff weist rutenartige Stengel auf, die an den Kopfenden nicht oval oder rundlich, sondern scharfkantig, viereckig erscheinen. In der Längsrichtung, zwischen Daumen und Zeigefinger gewälzt, macht sich durch mehrmaliges Schlagen die eckige Beschaffenheit bemerkbar. Im Vergleich zu der Piassavafaser ist die Bambusfaser (Piassavaersatzstoff) brüchig zu nennen. Ein besonderes Kennzeichen der letzteren ist, daß sich an der Bruchstelle feine haarartige Fasern abspalten. Im Querschnitt, mit der Lupe besehen, erscheint eine vierkantige Fläche ohne Rindenabgrenzung, die mit Reihen einzelner feiner Oeffnungen besetzt ist. Der Piassavaersatzstoff erscheint im Handel ebenso wie die gereinigten Piassavastengel, meist in gebündelten Ruten von gleicher Länge. Sollten die Kopfenden der Piassava- oder Piassavaersatzstoffbündel nicht gleichmäßig geschnitten sein, so schnürt man die Stengel mit einer Schnur fest zusammen und schneidet mit einem scharfen Messer oder einer feinen Säge in der Querrichtung eine Lage ab. Liegen ungemischte Piassanastengel vor, so zeigen die an der Kopf- oder Stirnseie des Bündels befindlichen Querschnittflächen der einzelnen Stengel bei der Betrachtung mit der Lupe eine rundliche oder länglichrunde Form, handelt es sich dagegen um Piassavaersatzstoff (gerissenes Bambusrohr), so stellen sich die Einzelquerschnitte als scharfkantige, viereckige Flächen dar. Mischungen von Piassavafasern oder Piassavastengeln mit Piassavaersatzstoff sind daran deutlich zu erkennen, daß sich an der Stirnseite des durchschnittenen Bündels außer rundlichen oder länglichrunden Querschnittflächen auch solche von viereckiger scharfkantiger Gestalt vorfinden. Zur Bestimmung der einzelnen Stengel faßt man das Ende eines solchen zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand und dreht ihn mit der rechten Hand gewaltsam rund um den Zeigefinger der linken Hand. Die Piassavafaser oder der Piassavastengel wird, abgesehen von dürren Stücken, zusammenhängend bleiben und sich ohne Bruch mehr oder weniger spiralförmig federnd gestalten, während der Stengel des Ersatzstoffes bei der Umdrehung mehrfach einknickt oder abbricht. An den Bruchstellen des Ersatzstoffes werden feine abgespaltete Fasern, ähnlich straffen Basthaaren, zu finden sein, die bei den Piassavagebilden sich nicht abspalten. Sollten hiernach noch Zweifel bestehen, so wird die Besichtigung und die Vergleichung ziemlich grober Querschnitte unter dem Vergrößerungsglas bei ungefähr 60-facher Vergrößerung überzeugen, ob Piassava oder Piassavaersatzstoff vorliegt.

Tarifnummer 174. Einfuhr von mit Stärkemehl gemischtem gemahlenen Gummi. Bei einer Zollstelle ist unter der Bezeichnung „gemahlener Gummi" aus Frankreich eine Ware eingeführt worden, die nach der vorgenommenen chemischen Untersuchung in einem Gummi bestand, dem neben einer geringen Menge Alkali (Natriumkarbonat) mehr als 5 Prozent Stärkemehl zugesetzt war und die deshalb nach der Tarifnummer 174 mit 18 M für einen Doppelzentner verzollt werden mußte. Der Empfänger behauptete, daß die aus der asiatischen Türkei stammende Ware, die im Handel als „Gomme insoluble Sheeraz" bezeichnet werde und dazu diene, Kaltwasserfarben in der Lösung schwebend zu erhalten, ihm bisher stets zollfrei ausgehändigt worden sei. Zwei von ihm vorgelegte Ursprungsmuster sind denn auch frei von Dextrin, Stärke und Alkali befunden worden und wären demnach zutreffend zollrei zu belassen gewesen. Nach der Ansicht des Chemikers handelt es sich bei der beanstandeten Ware um eine raffinierte Fälschung von Gummi, da durch Zusatz von Alkali der unmittelbare Nachweis von Stärke durch Jodlösung verhindert wird. Durch das Alkali wird nämlich das zugesetzte Jod sofort gebunden und so die Entstehung von Jodstärke erschwert. Die Ware ist seitdem bei der betreffenden Zollstelle nicht mehr zur Abfertigung gelangt. Daß sie im Hinblick auf die gwählte Bezeichnung und die von dem Chemiker beschriebenen Eigenschaften anderwärts zollfrei behandelt wird, dürfte nicht ausgeschlossen sein.

Tarifnummer 316. Gesinterter Bauxit. Zollsatz 4 M für einen Doppelzentner. Die vorgelegte Warenprobe besteht aus schwarzgrauen steinartigen Knollen von verschiedener Form und Größe. Nach der Angabe des Fragestellers ist die Ware durch Schmelzen von rohem Bauxit im Drehrohrofen bei etwa 1300 bis 1400 Wärmegraden entstanden. Der Bruch zeigt kristallinisches Gefüge. Quarzglas kann mit der Ware geritzt werden. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen liegt ein dem künstlichen Korund ähnliches Schleifmittel vor, das wegen seines hohen Härtegrades dem natürlichen Schmirgel gleich zu erachten ist. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmirgel" Hinweis und Stichwort „Schleif-, Polier- und Putzmittel" vorletzter Absatz. Die Ware soll im Inland im elektrischen Ofen eingeschmolzen und dann zur Herstellung von künstlichen Schleifmitteln verwendet werden. Herstellungsländer sind die Schweiz und Frankreich.

Tarifnummer 354. Abfallöl. Zollsatz 80 M für einen Doppelzentner. Abfallöl ist eine ölige, klebrige Flüssigkeit von angenehmem durchdringenden Geruche, der sich noch in großer Verdünnung bemerkbar macht. Nach dem Gutachten der Großherzoglich Badischen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe werden bei der Destillation mit Wasserdampf etwas mehr als 5 Prozent hellgelb gefärbtes flüchtiges Oel von zitratähnlichem, angenehmem Geruch erhalten. Als Destillationsrückstand verbleibt eine zähe, dickflüssige Masse, die bei der Herstellung künstlicher Riechstoffe als Nebenerzeugnis bei der Kondensation von Aldehyden usw. zu entstehen pflegt und in der Regel aus Polymerisationserzeugnissen von nicht einheitlicher Zusammensetzung ensteht. Nach der Angabe des Fragestellers handelt es sich um einen Fabrikationsrückstand von der Verarbeitung des Limongrasöls. Die Ware ist wie künstlicher Riechstoff zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Riechstoff" und Vorbemerkung 9. Verwendungszweck: Zusatz zu Wichse, Schmiere und dergleichen. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 476. Zellstoffgarne. Zollsatz 13 M für einen Doppelzentner. Gefärbtes eindrähtiges Garn, aus Streifen von Papierstoff gesponnen, bis Nummer 6 englisch ohne Verbindung mit Metallfäden. Das Garn, welches eine Nachahmung von Hanfgarn darstellt, soll in Kops aufgemacht eingehen. Derartiges Garn ist nach der Tarifnummer 476 mit 13 M für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gespinste" Ziffer 4e sowie Anmerkung zu Ziffer 4e Absatz 5 Ziffer 2 und Ziffer 7. Die Ware soll zum Verweben Verwendung finden. Herstellungsländer sind die Vereinigten Staaten von Amerika, Kanada, England, Schweden und Norwegen.

Tarifnummer 592. Tapeten. Zollsatz 24 M für einen Doppelzentner. Die als Tapete bezeichnete Ware besteht in einer seidenartig glänzenden, gefärbten, gewebeartig hergestellten Flechtware, deren Kette merceresierte Baumwolle und deren Schuß Holzbast bildet. Die Flechtware ist mit Papier unterklebt. Die Ware ist so-

mit aus zwei verschieden tarifierten Gegenständen aus Papier und einer gewebeartig hergestellten Flechtware, zusammengesetzt. Der Verzollung ist derjenige Bestandteil zugrunde zu legen, welcher der Ware nach Aussehen und Verwendungszweck den vorherrschenden Charakter verleiht. Hiernach ist zweifellos die Flechtware für die Verzollung ausschlaggebend; denn die Eigenschaft als Wandbekleidung erhält die Ware durch das seidenartig glänzende Geflecht, während das Papier lediglich den Zweck hat, das Geflecht selbst zu festigen. Die Ware ist sonach als Flechtware nach der Tarifnummer 592 mit 24 M für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Sparterie" Anmerkung 2, Stichwort „Flechtwaren" Ziffer 1b2 und Vorbemerkung 10 Absatz 1. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Künstlicher und natürlicher Kampher. In Deutschland bildet die Herstellung des synthetischen Kampfers bekanntlich eine Spezialität der Chemischen Fabrik a. A. vorm. E. Schering. Seinerzeit wurden große Hoffnungen an die Aufnahme dieses Fabrikationszweiges geknüpft und auch bis zum Jahre 1908 größere Gewinne daraus erzielt. Seitdem hat aber mit dem Preisrückgang des Kampfers die Konjunktur für dieses Fabrikat sich ständig verschlechtert. Die alljährlich in dem Geschäftsbericht bezw. den Generalversammlungen der Scheringschen Gesellschaft geäußerten Hoffnungen auf Besserung der Marktlage haben sich bis heute nicht erfüllt, vor allem, weil die japanische Regierung schon seit Jahren einen systematischen Kampf gegen den synthetischen Kampfer führt und durch Werfen der Preise die Rentabilität dieser Industrie schmälert. Außerdem ist das Absatzfeld des Kampfers ganz allgemein zurückgegangen, weil Hauptabnehmer ebenfalls ihr Absatzgebiet mehr und mehr verloren haben. Wie trübe sich aber die Verhältnisse der Kampferindustrie gestaltet haben, das geht aus der nunmehr erfolgten Betriebseinstellung einer großen französischen Gesellschaft hervor. Die mit einem Aktienkapital von 7.10 Millionen Franken ausgestattete französische Gesellschaft „Le Campfre" sieht sich nämlich laut Meldungen französischer Blätter jetzt gezwungen, ihren Betrieb einzustellen, da das von ihr auf künstlichem Wege hergestellte Produkt der Konkurrenz des natürlichen Kampfers nicht mehr gewachsen ist. (Berliner Börsencourier.)

Kautschukerzeugung in Brasilien. Ueber die brasilianische Kautschukerzeugung äußert sich ein Bericht des Ministers für Ackerbau, Handel und Industrie dahin, daß von den in Brasilien hauptsächlich in Betracht kommenden Kautschukarten der in den Urwäldern des Amazonasgebiets sich findende und aus der Hevea Brasiliensis gewonnene Seringakautschuk für sich allein genügen würde, den wachsenden Bedarf des Weltverbrauchs zu decken, wenn er zweckmäßig gewonnen würde. Das wäre aber nur dann möglich, wenn in dem großen Gebiet, in dem dieser Kautschuk gewonnen werden kann, vor allem eine dichtere Bevölkerung und bessere Transportverhältnisse vorhanden wären. Der Seringakautschuk wird mit Ausnahme des Acregebiets zurzeit nur in den an den Ufern von schiffbaren Flüssen gelegenen Urwaldgebieten gewonnen und nicht weiter als etwa 10 km weit von beiden Seiten der Flüsse. Die Verbindungen sind schlecht und teuer, die Bäume finden sich sehr zerstreut und viele sind wegen Mangels an gutem Nährboden nur schlecht entwickelt. Wenn hiernach der Seringakautschuk schon unter den ungünstigsten Bedingungen gewonnen wird, so kommen dazu noch die hohen Preise aller Materialien, die zu einer Gewinnung benötigt werden, und der notwendigsten Lebensmittel in jenen Gegenden. Auch der den Maniçobakautschuk liefernde Maniçoba, der in dem Gebiete vom rechten Ufer des Rio Parnahyba bis zum Norden des Staates Minas Geraes einheimisch ist, kommt massenhaft vor, und wenn er auch nicht rationell ausgebeutet wird, so stehen doch die Kosten seiner Gewinnung in besserem Verhältnis zum Verkaufspreis, als dies bei dem Seringakautschuk der Fall ist. Trotzdem wird auch mit diesen Bäumen Raubbau getrieben. Infolge einer veralteten Anzapfungsmethode und um einen möglichst hohen, wenn auch nur augenblicklichen Gewinn zu erzielen, wird den Bäumen bei jeder Ernte der ganze Saft abgeogen, wodurch nicht nur die Bäume selbst, sondern auch die Güte und Menge des Erzeugnisses leiden. Am verbreitetesten von allen Kautschuk liefernden Bäumen in Brasilien ist der Mangabeira. Er findet sich von Maranhao bis Sao Paulo und auch in einigen Gegenden des Amazonasgebiets. Er wächst schon auf sandigem und schlechtem Boden, liefert aber auf gutem Boden ein viel reicheres Produkt. Die wildwachsenden Mangabeirabäume werden hauptsächlich in den Nordstaaten in der unwirtschaftlichsten Weise überzapft, so daß viele Bäume absterben oder mehrere Jahre benötigen, bis sie wieder angezapft werden können. Schließlich findet sich die den sogenanten Caucho liefernde Castilloa elastica in großen Mengen im Amazonasgebiet. Allein zur Gewinnung dieses minderwertigen Kautschuks wird der Baum geschlagen, so daß er in der Nähe der schiffbaren Flüsse fast völlig ausgerottet ist. Um diesen Kautschuk zu erhalten, ist es daher heute erforderlich, verhältnismäßig weit ins Innere des Urwaldes einzudringen, wodurch der Gewinn aus der Ausbeute immer niedriger wird. Wenn auch noch verhältnismäßig wenig, so werden in Brasilien bis jetzt hauptsächlich Maniçoba und Mangabeira angebaut und zwar ersterer besonders in Piauhy, Ceará und Bahia, letzterer in einigen Munizipien der Staaten Sao Paulo und Minas Geraes. Dagegen finden sich erst geringe Ansätze der Kultur des Seringakautschuks. Auf alle Fälle würde der Pflanzungskautschuk, soweit er in Brasiilen in Gegenden kultuviert würde, wo Löhne, Transportkosten und Lebensmittel billiger sind als in den Urwaldsgebieten, dem dort gewonnenen Kautschuk den Wettbewerb unmöglich machen. Aus den gleichen Gründen stellt sich die Produktion des asiatischen Pflanzungskautschuks, die außerdem durch reichliches Kapital begünstigt und nicht mit Ausfuhrzöllen belastet wird, um etwa die Hälfte billiger als zur Zeit die des brasilianischen Wildkautschuks. An Kautschuk wurden aus Brasilien ausgeführt:

im Jahre	kg	im Werte von Milreis-Papier	Pfund Sterling
1906 . . .	34 960 184	210 284 551	14 055 911
1907 . . .	36 489 772	217 504 288	13 690 211
1908 . . .	38 206 461	188 357 983	11 784 637
1909 . . .	39 026 738	401 939 957	18 926 061
1910 . . .	38 546 970	376 971 860	24 645 865
1011 . . .	35 549 127	226 395 419	15 057 015.

Von dieser Gesamtausfuhr entfielen auf die einzelnen Kautschukarten:

im Jahre	Seringa kg	Mangabeira kg	Maniçoba kg	Andere Arten kg
1906 . .	31 643 438	653 239	2 663 507	—
1907 . .	33 382 681	678 238	2 428 678	175
1908 . .	35 695 491	344 607	2 166 224	139
1909 . .	35 403 594	509 644	3 105 449	8 051
1910 . .	34 138 137	781 082	3 618 206	9 545.

(Aus einem Berichte des Kaiserl. Generalkonsulats in Rio de Janeiro.)

Technische Notizen.

Galalith contra Zelluloid. Von A. Jaeckel, Charlottenburg Am 26. Juli d. Js. brachte die „Berliner Volkszeitung" unter dem Titel „Und bei uns" einen längeren Artikel über die Brandkatastrophe in London, den ich in Nr. 23 der „Zelluloid Industrie" vom 9. Aug. d. Js. ausführlich behandelte und widerlegte. Vor kurzer Zeit brachte nun auch die „Zeitschrift für Drechsler" in ihrer Beilage „Galalith" ebenfalls einen Auszug aus dem Artikel der „Volkszeitung" und in Nr. 11 derselben Zeitschrift vom 1. Nov. d. Js. einen Bericht über einen Brand im Spreehof zu Berlin. Trotzdem nun nichts Genaues über die Entstehung dieses Brandes mitgeteilt werden konnte, wird in dem Artikel darauf hingewiesen, daß auch Zelluloidknöpfe dort lagerten und einfach erklärt: „Es handelt sich zweifellos um eine Zelluloidexplosion!" Obgleich also nichts dafür angeführt werden kann, was zu dieser Behauptung berechtigt und trotzdem doch auch noch andere brennbare Waren dort lagerten, wird hier, wie man nach der Sachlage annehmen muß, nur um wieder einmal dem Zelluloid eins zu versetzen, ganz einfach behauptet, „es handelt sich zweifellos um eine Zelluloidexplosion!" Man weiß es zwar nicht bestimmt, aber das Publikum wird es schon glauben, besonders wenn es ein Fachblatt sagt. Das ist die Hauptsache! Man kann sich nur wundern, daß der verantwortlich zeichnende Redakteur, der selbst Drechslermeister und Fachlehrer, also selbst Fachmann ist und das Zelluloid sicher aus eigener Erfahrung genau kennt, eine solche Behauptung unbesehen in die Welt hinausgehen lassen kann. Er selbst muß doch wie jeder andere Fachmann wissen, daß eine Explosion durch Selbstentzündung beim Zelluloid absolut ausgeschlossen ist, ja sogar, daß eine Explosion resp. das, was man sich im großen Publikum darunter vorstellt, beim Zelluloid niemals vorkommen kann, nicht einmal bei einem Brande. Wenn aber in einer Fachzeitschrift derartiges behauptet wird, dann kann man das Mißtrauen, das dem Zelluloid vom großen Publikum in Deutschland entgegengebracht wird, sehr gut verstehen. Es ist nur zu bedauern, daß solche Sachen von dieser Stelle immer und immer wieder in die Welt hinausposaunt werden. Diesen Kampf des Galalith gegen das Zelluloid mit derartigen Mitteln verfolge ich nun schon seitdem das Galalith zuerst in den Handel gebracht wurde, also seit ungefähr 12 Jahren. Gleich am Anfang wurde das Galalith mit großer Reklame in die Welt gesetzt, seine großen Vorzüge gegenüber dem Zelluloid, besonders seine vollständige Ungefährlichkeit demselben gegenüber in allen möglichen Tonarten gepriesen. Es wurde alles zusammengetragen, was irgendwie geeignet schien, demselben zu schaden. Ja sogar die baldige Verdrängung des Zelluloid durch das Galalith prophezeit. Immer und immer wieder wurde jeder kleine Brand, der sich nur irgendwie verwenden ließ, dazu benutzt, um gegen das Zelluloid etwas zu unternehmen. Also genau dieselbe Sache, wie heute. Konnte man anfangs dies alles noch verstehen, da man eben die Reklame brauchte, um diesen neuen Rohstoff weiteren Kreisen bekannt zu machen, so ist durchaus nicht einzusehen, weshalb noch heute in dieser Weise verfahren wird. Das Galalith hat sich mit der Zeit einen kleinen Platz an der Sonne „Industrie" errungen, aber trotz dieser Reklame oder vielleicht gerade deswegen ist es ihm nicht möglich gewesen, das Zelluloid zu verdrängen oder ihm irgendwie nennenswert zu schaden. Vielleicht war es die beste Reklame für dieses selbst, denn die Zelluloidwarenfabrikation hat sich ja in den letzten zehn Jahren besonders stark entwickelt. Ist es aber in dieser langen Zeit dem Galalith nicht gelungen, das Zelluloid von der Bildfläche verschwinden zu lassen, dann sollten doch dessen Erzeuger wohl langsam zu der Einsicht kommen, daß dies auch weiterhin nicht möglich sein wird und eine Kampfesweise aufgeben, die ihnen nicht nützt, dem

letzteren aber nicht schadet. Das Zelluloid wird sich seinen Weg ruhig und still wie bisher weiter bahnen und alle diese Anfeindungen werden nur das Gegenteil von dem bewirken, was sie sollen. — Galalith bleibt Galalith, Zelluloid bleibt Zelluloid, daran läßt sich eben nichts ändern, das letztere kann wohl das erstere, dieses aber niemals jenes ersetzen! Das wissen die Hersteller des Galalith selbst und darin liegt wohl auch der Grund, weshalb noch immer dieselben Angriffe wie anfangs weiter fortgesetzt werden Ob aber diese Kampfesweise eine schöne ist, kann man getrost dem Urteil des großen Publikums überlassen, das ja gerade bei uns in Deutschland trotz der tollsten Reklame in dieser Hinsicht immer noch sehr feinfühlig ist. Ich habe auch noch niemals gehört und gelesen, daß irgend ein Erfinder eines anderen Ersatzstoffes für Celluloid, jenen, um das Celluloid zu verdrängen, mit einer derartigen Reklame in die Welt gesetzt und diesem in einer derartigen Weise zu schaden gesucht hätte. Und wohl mit Recht; denn das Gute bricht sich von selbst Bahn. Unsere Industrie bietet Raum genug für beide Kunstprodukte. Das sollten die Fabrikanten des Galalith beherzigen und endlich einen Kampf aufgeben, der doch zwecklos ist. Es kann aber für beide Teile nur von Nutzen sein, wenn sie friedlich neben und mit einander konkurrieren, und wenn nicht fortwährend von dem einen Teile Behauptungen in die Welt gesandt werden, die oftmals nicht zu beweisen sind. Vielleicht ist aber auch der Tag nicht mehr so fern, wo es gelingt, ein wirklich unbrennbares Zelluloid herzustellen. Dann wird allerdings dieses sofort das brennbare verdrängen, aber mit ihm werden auch alle Ersatzstoffe, die heute dafür angepriesen werden, und auch wahrscheinlich das Galalith in der Versenkung verschwinden. Daran wird alle noch so große Reklame nichts ändern können. Die Zelluloidbranche hat bisher in vornehmer Weise stets auf alle diese Angriffe geschwiegen und wird es wohl auch in der Zukunft so halten. Und mit Recht! Es kann aber nicht schaden, wenn den Herren einmal der Spiegel vorgehalten und ihnen gezeigt wird, wohin sie mit ihrer Kampfesweise geraten sind. Vielleicht kommen sie nunmehr dahin, die Sache zu ändern, so daß beide Kunstprodukte in Zukunft friedlich nebeneinander sich ihre Wege bahnen. Das allein ist der Zweck dieser Zeilen.

Beratungsinstitut für Zelluloid und verwandte Branchen. Unser Mitarbeiter Herr A. Jaeckel hat in Charlottenburg, Helmholtzstraße 20 ein Informationsbüro errichtet, das den Zweck verfolgt, in allen Fachfragen betr. Einrichtung, Fabrikation, Maschinen, Formen usw. von Zelluloid, Zelluloidwaren, Galalith usw. Auskunft zu erteilen.

Die Fabrikation von Glühlichtstrümpfen aus Kunstseide. Die zuerst von Knöfler, später von De Lery und Plaissetty ausgearbeiteten Verfahren, Kuustseide zur Herstellung von Glühlichtstrümpfen zu verwenden, bestanden im wesentlichen darin, die Thor- und Cernitrate mit einer Aether-Alkohollösung und Nitrozellulose zu mischen und diese Lösung durch äußerst feine Oeffnungen zu pressen. Ein technischer Erfolg wurde aber erst erzielt, als Plaisetty dazu überging, den fertigen Kunstseidestrumpf mit der Leuchtflüssigkeit zu tränken. Die überraschende Fähigkeit des aus festen, stabförmigen Kunstfasern bestehenden Gewebes, 50% mehr Leuchtflüssigkeit aufzunehmen als ein aus hohlen, röhrenförmigen Baumwoll- oder Ramiefasern gebildetes Gewebe, beruht auf der kolliodalen Natur der Kunstseide, die in der Leuchtflüssigkeit schwillt und zu einer geleeartigen Masse wird, um beim Trockenwerden die frühere Form wieder anzunehmen, dabei aber die aufgenommenen Leuchtsalze in innigster Mischung mit der Zellulose zu behalten. Versucht man, einen aus diesem gesättigten Gewebe hergestellten Glühstrumpf zu härten, so zerfällt die Asche infolge der heftigen Verbrennung, die durch die Salpetersäure des Thornitrats verursacht wird. Plaisetty hat diesen Uebelstand durch Behandlung des Gewebes mit Ammoniak beseitigt. Die wirtschaftliche Verwertung dieses 1902 in Deutschland und 1904 in den Ver. Staaten patentierten Verfahrens leidet indessen an der Beschränkung, daß sich die Glühstrümpfe nicht in befriedigender Weise mit Kollodium überziehen lassen und daher in weichem Zustande versandt werden, um erst von den Gasgesellschaften oder vor der Benutzung gehärtet zu werden. Auf dieser von Plaisetty geschaffenen Grundlage haben andere Forscher die technische Fabrikation von Glühstrümpfen aus Kunstfaser vervollkommnet. Sie zeichnen sich nach vier Richtungen aus: 1. durch vollkommen gleichförmige physikalische Struktur und chemische Zusammensetzung, die sich vorher bestimmen und genau regeln lassen, während die Naturfasern nach beiden Richtungen große Abweichungen aufweisen. Namentlich sind in letzteren die Verunreinigungen sehr ungleich verteilt, was zu schwachen Stellen in den Glühstrümpfen Veranlassung gibt. Ein besonderer Vorzug der Kunstseidestrümpfe besteht darin, daß viele in der Naturfaser enthaltene schädliche Verunreinigungen, wie Kieselsäure, Eisen, Aluminiumoxyd usw. bei der Herstellung der Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniakverfahren gleich von Anfang an ausgeschieden werden, da sie in der Kupferoxydammoniaklösung unlöslich sind. 2. Durch weit größere Zugfestigkeit. Die feste Kunstseide ist von unbegrenzter Länge; während die Baumwollfaser nur eine Länge von 2.5—3 cm und die Ramiefaser eine solche von 5—25 cm besitzt und beide hohl, dabei häufig plattgedrückt und verzerrt sind. Ein abgebrannter Kunstfaserstrumpf vermag ein an der Schlinge aufgehängtes Gewicht von 1 Unze (= 28,34 g) zu tragen, ohne zu zerbrechen, auch kann man ihn auf der Hand zusammenfalten und wieder gerade machen. 3. Durch Beständigkeit der Leuchtkraft. Baumwollstrümpfe büßen in 1000 Stunden bis 35% ihrer Leuchtkraft ein, auch geht die Lichtfarbe in Weiß über. Ramiestrümpfe zeigen, solange keine Schrumpfung eintritt, auch nach 1000 Stunden nur geringe Veränderung, andernfalls nimmt die Leuchtkraft um 10—20% ab; das Licht gewinnt auch hier eine weißere Färbung. Bei den Kunstseidestrümpfen nimmt dagegen die Leuchtkraft in den ersten 100—2000 Stunden um 10% zu, um sich sehr lange Zeit danach nicht zu verändern. Ebenso zeigt die Lichtfarbe nach 1000 Stunden keine merkliche Veränderung. 4. Durch Abwesenheit von Schrumpfung und geringerem Stärkeverlust beim Brennen. Baumwollstrümpfe, namentlich die schlechteren Sorten, schrumpfen nach 200—300 Stunden merklich während der folgenden 500—600 Stunden, wodurch natürlich die Leuchtfläche abnimmt und, falls die Gaszufuhr nicht reguliert wird, Kohlung verursacht wird; gleichzeitig verändert sich der weiche, biegsame Zustand in einen harten, spröden, so daß der Strumpf unter Druck zertrümmert wird. Die Ramiestrümpfe schrumpfen nur sehr wenig, werden indessen auch hart und spröde. Die Kunstfaserstrümpfe schrumpfen auch nach mehreren 1000 Stunden überhaupt nicht und verlieren auch ihre Festigkeit in weit geringerem Grade. Die aufrechten Strümpfe insbesondere bewahren selbst nach 1000 Stunden ihren weichen und biegsamen Zustand, so daß sie sich drücken lassen, ohne zu zerbrechen. (Nach einem Aufsatze von S. Gulbrandsen in Progressive Age 1912, Bd. 30, S. 77—80, durch Chem.-Techn. Report. der Chem.-Ztg. Cöthen.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. B. 66385. Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Oelen und Wachsen, Balsam und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin, sowie den Erd- und Montanwachsen. — (Zus. z. Anm. B. 60842.) — C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim. — 27. XII. 11.

12o. R. 35257. Darstellung eines Gemisches von Camphen und Isobornylazetat aus Pinenchlorhydrat. — D. C. Ruder & Co. — Hamburg-Wandsbeck. — 23. II. 12.

22h. B. 68951. Verfahren zur Verhütung des Gerinnens von Holzöl beim Erhitzen. — A. Beringer in Charlottenburg. — 26. IX. 12.

29a. R. 35521. Vorrichtung zum Aufschließen von Stroh und anderen Vegetabilien zum Zwecke der Gewinnung von spinnbarem Fasergut. — F. Reichmann in Barmen. 6. V. 12.

81e. P. 27170. Einrichtung zum Einfüllen, Aufbewahren und Abfüllen feuergefährlicher Flüssigkeiten mittels einer schweren, neutralen Flüssigkeit. — Julius Pintsch, A.-G. in Berlin. — 24. VI. 11.

12o. B. 67592. Darstellung von Chlorderivaten der Anylreihe. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 30. V. 12.

12o. F. 34122. Darstellung von 1,3 Butylenglykol. — Farbenfabriken Bayer in Elberfeld. — 16. III. 12.

23c. C. 17927. — C. 19045. — C. 19046. — C. 19060. — Verfahren zur Herstellung als Schmier-, Imprägnier-, Anstrichmittel u. dgl. geeigneter Oelgemische. — Chem. Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. — 7. V. 09 und 7. IV. 10.

81. E. 17994. Verfahren zur Herstellung einer Abart von Linoleum. — Dr. Werner Esch in Hamburg. — 19. IV. 12.

39b. H. 53870. Verfahren zum Koagulieren und Desinfizieren des Saftes von Gummibäumen. — Martin Hohl in Colombo (Ceylon). — 6. IV. 11.

12o. C. 21388. Verfahren zur Azetylierung der Zellulose und ihrer Umwandlungsprodukte. — Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) und Dr. A. Loose in Berlin. — 18. XII. 11.

39a. F. 31963. Maschine zum Waschen von Kautschuk. — Max Fränkel und Runge in Spandau. — 9. III. 11.

Erteilungen:

22g. 255354. Wasserdichte Folie. — G. Plüß in Oftringen (Schweiz). — 6. VI. 12.

12o. 255519. Verfahren zur Darstellung von Diolefinen. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — 15. III. 11.

22h. 255692. Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern. — (Zus. zu Pat. 251351.) — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 24. II. 12.

29b. 255549. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seidenfäden aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose unter Verwendung von Aetzkalilauge als Fällmittel. — Hanauer Kunstseidefabrik A.-G. in Groß-Auheim bei Hanau a. M. — 14. X. 11.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. Januar 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 2

Einige Versuche zur Herstellung von Linoleum mit bisher zu diesem Zwecke nicht benutzten Materialien.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Triest.

Die ganz enorme Preissteigerung, die das Leinöl, das wichtigste Material der Linoleumindustrie in den beiden vergangenen Jahren erfuhr und die jetzt erst wieder normalen Verhältnissen einigermaßen Platz macht, ließ die Fabrikanten von Linoleum nach einem billigeren Ersatzmittel Umschau halten. Wer die Scheu kennt, die man in den Kreisen der Linoleumfachleute jeder Neuerung entgegenbringt — da man Fehlschläge fürchtet, die sich oft erst zeigen, wenn man schon gar nicht mehr an die im Betriebe vorgenommene Aenderung denkt — muß es auffällig finden, daß sich die großen Werke in Deutschland zum Teil sogar dazu entschlossen, kleine Oxydationshäuser, weil die vorhandenen mit einer Fassungskraft von über 100 t dazu wenig geeignet sind, zum Studium des Verhaltens anderer trocknender Oele zu bauen; aber die Not zwang sie zu versuchen, ob es nicht möglich sei, vom Althergebrachten abzuweichen. Es war ein schwerer Schritt, aber er war gleich bei dem ersten Oele, das man zu dem Zwecke heranzog, dem Sojabohnenöle, von einem vollen Erfolge begleitet. Man versetzte auf die Nachricht hin, es würde in England in gleicher Weise verfahren, das Leinöl mit 25% Bohnenöl und verfuhr mit dem Gemisch wie bisher mit dem Leinöl allein, d. h. man kochte zuerst nach einem Zusatze von 2% an Bleistoffen Firnis daraus, den man dann durch Uebergießen von aufgespannten Baumwolltüchern bei etwa 40° in festes Oel überführte. Bei der Verarbeitung von mehr als 100000 kg dieses Produktes zu Uni-, Inlaid- und Granitlinoleum zeigte sich nicht der mindeste Uebelstand oder gar ein Fehler. Aber auch dann, wenn das Bohnenöl, welches vermittelst eines Schnelloxydationsverfahrens, also durch Einblasen von Luft in das 100° warme Oel verfestigt worden war, für sich allein zu Linoleumzement verschmolzen worden war, ließ die damit verfertigte Ware nichts zu wünschen übrig.

Weiter wurde das Nigeröl und das Maisöl einer eingehenden praktischen Erprobung unterworfen, indem sie in gleicher Weise behandelt wurden, wie zuletzt beim Sojabohnenöl geschildert wurde. Auch hier läßt sich nur Günstiges berichten; die Versuche ermutigen nach jeder Richtung hin und es läßt sich voraussehen, daß Werke, die einigermaßen mit der Zeit fortschreiten, bei entsprechenden Oelpreisen sich diese Resultate zu nutze machen werden. Als ganz besonders interessant möge die Tatsache hervorgehoben werden, daß sich von den drei genannten Oelen das Nigeröl am leichtesten oxydieren ließ, was nicht etwa ein Zufallsergebnis an kleinen Mengen ist, da immer je 100 kg unter vollständig gleichen Bedingungen mit einem kräftigen, durch ein Rootsches Gebläse erzeugten Luftstrom durchblasen wurden. — Das Parakautschukbaumsamenöl, welches freilich nur in geringen Mengen zur Verfügung stand, nimmt ebenfalls sehr leicht Sauerstoff auf und wird fest; ihm läßt sich, wenn es jemals in genügenden Mengen zu entsprechenden Preisen auf den Markt kommt, eine gute Zukunft prophezeien.

Um zur Beurteilung der Versuche einigen Anhalt zu geben, mögen nachstehend die Formeln für die Zusammensetzung des Linoleumzementes und der Ware gegeben werden, die, um gute Vergleiche zu ermöglichen, für die Oele übereinstimmend benutzt wurden.

Zement:	Ware:
1000 Oxydiertes Oel	25 Korkmehl
180 Kolophonium	20 Zement
90 Kaurikopal	10 Peruocker

Ueber das chinesische Holzöl ist schon früher berichtet worden, die daraus gewonnenen Produkte zeigen sehr häufig ein recht ungleiches Verhalten, was wohl zum Teil an der Provenienz des Oeles, zum Teil aber auch an der Behandlung, die vielleicht nicht immer richtig ausgeführt wurde, liegen mag. 5 kg chinesisches Holzöl wurden mit 1,5 kg Walfischtran vermischt und gelatinierten in 2 Stunden bei etwa 250°. Das Oelprodukt wurde in zweierlei Weise verarbeitet, indem einmal aus 25 Korkmehl, 18 Holzöl-Walfischtran und 8 Peruocker, das andere Mal aus 27 Korkmehl, 10 gewöhnlichem Zement, 8 Holzöl-Walfischtran und 8 Peruocker Linoleum gewalzt wurde. Noch zwei Jahre später war an beiden Proben nicht das geringste auszusetzen, sie waren vollständig normal ohne jeden üblen Geruch, dagegen resultierte mit einer Zementmischung

folgender Zusammensetzung 150 Robbentran, 10 rohes Holzöl, 840 ganz trockenes Waltonöl, 180 Kolophonium und 95 Kaurikopal eine ziemlich harte Ware, die leicht brach.

Ein weiteres recht interessantes Material, Mineral-Rubber, ein elastisch biegsamer, aschefreier und schwefelarmer Asphalt, der seit Jahren von Lehmann & Voß in Hamburg an die Gummifabriken geliefert wird, um zur Gummifabrikation im weitesten Umfange verwendet zu werden (Dr. Esch, Der Gummitechniker 1910 Bd. I S. 133), ließ ebenso bei Benutzung zur Linoleumfabrikation auf brauchbare Ergebnisse hoffen; mit einem Zemente aus 1000 Waltonöl, 220 Kolophonium, 80 Kaurikopal und 50 Mineralrubber wurde ganz der Erwartung entsprechend eine einwandfreie Ware erhalten.

Fast gleichzeitig mit der Leinölteuerung begannen die Preise für das Kolophonium in die Höhe zu gehen, ohne jedoch bis jetzt auf ihren früheren Stand zurückzukehren. Es schien beinahe, als ob sich ebenso dafür ein Retter in der Not finden wolle, indem ein bisher ziemlich unbeachtet gebliebenes Material, das Kautschukharz, welches zu ziemlich niederem Preise von 16—20 Mk. für 100 kg angeboten wurde und in reichlicher Menge auf dem Weltmarkte sich fand, einen vollständigen Ersatz bieten würde, doch sind seine Eigenschaften von denen des gewöhnlichen Harzes recht abweichende, so daß die meisten Firmen die in diesem Sinne unternommenen Versuche aufgegeben haben. Trotzdem läßt sich nicht leugnen, man kommt bei einigermaßen vernünftiger Zusammenstellung zu recht zufriedenstellenden Resultaten. Der Wert des Kautschukharzes dürfte aber für den, der offene Augen hat, in einer ganz anderen Richtung liegen. Bekanntlich befürchtet man, daß in Neuseeland der Vorrat des Bodens an Kaurikopal in nicht mehr fern liegender Zeit erschöpft sein wird, weshalb man schon seine Zuflucht dazu genommen hat, die Kaurifichten anzuzapfen. Hier kann das Kautschukharz als Äquivalent eintreten, was praktisch seine vollkommenste Bestätigung fand.

Wenn noch kurz das Guttaperchaharz, so wie es die Seekabelwerke in Nordenham, die es aus der Guttapercha mit Gasolin ausziehen, erwähnt wird, dessen richtige Anwendung in der Linoleumfabrikation weitere Ausblicke eröffnet, so dürften wohl damit eine ganze Reihe neuer Anregungen gegeben sein.

Leinölersatzmittel.

Von Dr. A. v. Unruh, Berlin.

Dr. Cl. Grimme[42]) empfiehlt die fetten Koniferenöle aus den Samen der Kiefer, Zwergkiefer, Zirbel, Fichte, Pinie, Zypresse und Thuja wegen ihres vorzüglichen Trockenvermögens zur Verwendung in der Lack- und Farbenfabrikation als Leinölersatz. Misumaru Tsujimoto[43]) schlägt zur Herstellung von Lacken Kayaöl und Inukayaöl vor, während Julius Kochs[44]) anstelle von Leinöl für Firnisse und Oelfarben Johannisbeersamenöl, Himbeerkernöl und Erdbeersamenöl verwendet. Das aus den Früchten von Plukenetia conophera (Burseracee), einer in Kamerun wachsenden Schlingpflanze, gewonnene Oel ist dem Leinöl sehr ähnlich und gehört wie dieses zu den trocknenden Oelen. M. Krause & Dieselhorst[45]) halten dieses Oel als Ersatz für Leinöl geeignet. —

Ein Zusatzpatent zu dem vorerwähnten D. R. P. 180621 von A. Kronstein in Karlsruhe, das D. R. P. 204398, schützt ein Verfahren, nach dem man statt Holzöl die anderen trocknenden Oele nach ihrer Fraktionierung durch bloßes Erhitzen zum Erstarren bringt, wodurch man ein festes Oel erhält, das sich zur Linoleumfabrikation eignet, nach dem D. R. P. 201966 der chem. Fabrik Liegnitz, Meusel & Co. in Liegnitz, reduziert man trocknende fette Oele bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum durch Metallpulver (Magnesium oder Ferrum hydrogenio reductum) 3½—4 Stunden bei 110—120°. Das entstehende Produkt dient als Isolierstoff, als Ersatz für Kautschuk und Guttapercha bei der Kabelfabrikation, zur Herstellung von Linoleum, wasserdichten Geweben etc. —

Die vorstehend angeführten trocknenden, halbtrocknenden und schwach trocknenden fetten Pflanzenöle sind bei geeigneter Behandlung mehr oder weniger befähigt, das Leinöl zu ersetzen. Die meisten der dahingehend ausgeführten Versuche haben die besten Resultate erzielt. Die Hinderungsgründe der Verwendungsmöglichkeit finden ihre Ursache zumeist in der Schwierigkeit der Beschaffung und der sich daraus ergebenden Seltenheit der Materialien, andrerseits in der hohen Preislage die die des Leinöls oft weit übersteigt. Dies prägt sich am deutlichsten beim Perillaöl aus. Sollte dieses sich z. B. ebenso wie jetzt das Oel der Sojabohne, die ebenso wie das Sojabohnenöl erst seit Ende 1906 auf dem europäischen Markt erschien und in der Saison 1909/10 in einer Menge von nicht weniger als 420000 Tonnen Rohbohnen im Werte von 44 Millionen Mark und 3675 Tonnen Bohnenöl nach Europa verschickt wurde,[46]) in unseren Erdteil einführen, so wäre mit Sicherheit auf eine baldige Verdrängung des Leinöls durch das Perillaöl zu rechnen.

Vielfach hat man den Versuch gemacht, das Leinöl durch Trane oder Fischöle zu ersetzen. Namentlich in der Zeit hoher Leinölpreise treten Vermischungen und Verfälschungen mit solchen Oelen auf. Nach Meister[47]) sind die besten Trockner die aus Fischen (Heringen) gewonnenen eigentlichen Fischöle, während die billigeren Trane von Seesäugetieren (Robben-, Waltran etc.) schlecht geeignet sind. Zu den Fischölen gehört der Menhadentran, der in Nordamerika vielfach als Leinölersatz verwendet wird, der spanische Sardinentran, der Heringstran und das japanische Sardinenöl. Am besten verwendet man Fischöle, vermischt mit Leinöl oder anderen trocknenden Oelen. Nach Andés[48]) soll Fischöl mit einem geeigneten Trockenmittel (Holzöltrockner), in Mengen bis zu 25—50% behandelt, einen Anstrich ergeben, der der Seeluft größeren Widerstand leistet als Leinölfarbe. Gut präparierter Menhadentran soll vor dem Leinöl gute Vorzüge besitzen und in der Wachs-, Leder- und Oeltuchfabrikation in Amerika vielfach im Gebrauch stehen. Nach Toch[49]) ist ein Menhadenöl ohne Sikkativ verwendbar, für andere Fischöle verwendet

---

[42]) Chem. Ztg. XXXV, 101 und 925 (1911).
[43]) Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie, XVI., S. 74 (1909).
[44]) Chem. Revue, l. c., XVI, S. 74 (1909).
[45]) Lewkowitsch, l. c., Bd. II, S. 171.
[46]) Chem. Revue, l. c., XVII.
[47]) Zentralbl. f. d. Kunstdünger-Industrie, XVI, S. 44 u. 45 (1911).
[48]) Farben-Ztg. XVI, S. 20 (1911).
[49]) Farben-Ztg., XVII, S. 139 (1912).

man Trockenmittel, Holzöl mit Bleimanganoxyd gekocht in Mischnug mit harzsaurem Bleimangan. Nach dem D. R. P. 129808 von Dr. Hertkorn in Berlin erhält man durch Abkühlen von Fischölen und Tranen auf 5—25° unter Null unter Rühren und Abschleudern des flüssigen Anteiles von dem festen einen Leinölersatz. Das Zusatzpatent 137306 erweitert dieses Patent auch auf die gleiche Behandlung aller leicht-, schwer- oder nicht-trocknenden Pflanzenöle, z. B. Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Sonnenblumenöl, Nigeröl, Rizinusöl etc. Das englische Patent 17378 von 1900 für A. Kronstein in Karlsruhe schützt die Herstellung von Firnissen aus trocknenden Oelen, Fischölen, Holzölen etc. Durch Erhitzen dieser Oele auf eine unter der Zersetzungstemperatur liegende Temperatur in einem geschlossenen Gefäß oder unter Luftabschluß oder geschützt vor oxydierend wirkenden Stoffen. Nach dem schwedischen Patent 12516 von Clausen in Stockholm stellt man einen wohlfeilen Firnis für Anstrichzwecke in feuchter Luft durch Kochen von Fischöl mit Leinöl und Kautschuk her.

In Frankreich soll von Anstreichern ein Anstrichöl durch Mischen von Fischöl mit Weinessig, etwas Bleiglätte und Zinkvitriol, Abziehen des reinen Oeles und Zusatz von Leinöl und etwas Terpentin hergestellt werden.[50]) In Amerika wird als Leinölersatz in der Farbenindustrie vielfach das sogenannte Lukolöl verwendet. Dieses wird durch Behandlung von Fischöl (am besten Menhadentran), welches in Benzol, Petroläther etc. gelöst ist, mit Chlorschwefel, Durchblasen von Luft und Zusatz von 2—4 % Terpentinöl hergestellt (Andés, Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farben-Fabrikation S. 108).

Auch die nicht trocknenden Oele sind bei geeigneter Behandlung für manche Zwecke als Leinölersatz verwendbar. So ist der nach dem D. R. P. 104499 von der chemischen Fabrik Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M. durch Erhitzen und teilweises Abdestillieren von Rizinusöl erhaltene Rückstand ein gut trocknendes Oel, das mit Sikkativen für Firnisse und Anstrichfarben gut geeignet ist.

Die Verwendung von Pflanzenölen aus der Klasse der Rüböle scheint bisher negative Resultate ergeben zu haben. Nach Versuchen von Andés sind sie als Leinölersatz nicht verwendbar.

M. Wilbuschewitsch in Nischny Nowgo in Rußland stellt Firnisse her, indem er Oele, Fette, Fettsäuren mit einem Katalysator mischt und die Mischung in feinster Zerteilung der Einwirkung eines Oxydationsgases aussetzt (Engl. Pat. 15440 von 1910). Die Herstellung von Linoleumfirnis oder ähnlichem Material schützt das D. R. P. 229424 von A. Genthe in Frankfurt a. M. Danach mischt man nach irgendeiner Methode schnell oxydierte und in feste Massen umgewandelte Oele mit rohem Oel. —

Bei der Verwendung von Mineral- und Harzölen erhält man schließlich auch wohl trocknende Produkte, doch weisen sie dem Leinöl gegenüber mancherlei Nachteile auf, wodurch sie nur für bestimmte Zwecke brauchbar sind und die aus trocknenden Oelen hergestellten Produkte nie ersetzen können.[51]) —

Die aus Mineralöl hergestellten Imitationen trocknen meist sehr schwer und bleiben längere Zeit klebrig.[52]) Nach dem D. R. P. 129166 von F. Winkler werden Brandharze durch Erhitzen mit oder ohne Kalkwasser von Schwefelsäure befreit und so lange auf 300° erhitzt, bis die Masse fest geworden ist. Das Produkt wird in Petroleum, Benzin, Terpentinöl etc. gelöst und als Firnis verwendet. Mischungen von Mineralöl mit gut trocknenden Oelen haben sich wegen mangelnder Trockenfähigkeit nicht bewährt. Ein Verschnitt von Leinöl mit bis zu 10% Mineralöl soll nicht schädlich sein. Zusätze von harzsaurem Blei oder -Mangan scheinen jedoch die Trockenfähigkeit zu erhöhen. Das Blasen der Oele zeigt auch hier gewisse Vorteile, da derart behandelte Oele das lästige Nachkleben nicht mehr zeigen. —

Nach Boley[53]) lassen sich sehr gut trocknende Harzölfirnisse am besten durch einfache Behandlung, z. B. durch Oxydation oder durch Zusatz von Sikkativen (fett- und harzsaure Mangan- und Bleiverbindungen) herstellen. Die Erzeugung eines Firnisersatzes aus Harzöl schützt das D. R. P. 154219 von R. Blume in Magdeburg. Man versetzt Harzöl mit schwer oder nicht trocknenden Oelen, z. B. Rizinusöl, Mandelöl und Brauerpech. Der Firnis soll leicht trocknen und nicht kleben. Das Zusatz-Patent 154756 ersetzt die Verwendung von Mandelöl durch Mineralöl. Eine merkwürdige Behandlung von Harzöl, um einen guten Leinölersatz darzustellen, empfiehlt Charbonnier[54]), der Harzöl zuerst mit überhitztem Dampf, alsdann auf offenem Feuer erwärmt und dann unter Kochen gut geröstetes Brot, Kartoffeln, Zwiebeln und Leinsamen zusetzt. Charbonnier will auf diese Weise die schweren und viskosen Anteile und das Harz beseitigen und einen guten Leinölersatz erhalten. Die destillierbaren und nicht verseifbaren Harzöle der Rohgutta liefern glänzende und gut trocknende Firnisse.[55])

Die durch Auflösen von Harzen oder Kolophonium in geeigneten Lösungsmitteln erzeugten Leinöl- und Firnisersatzmittel zeigen sehr nachteilige Eigenschaften. Wenn sie auch schnell trocknen, so behalten sie eine gewisse Klebrigkeit, die Neigung rissig zu werden und abzuspringen und sich zu Pulver verreiben zu lassen. Ein Zusatz von Harzöl erreicht eher Nachteil, nämlich ein langsameres Trocknen und keine größere Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse.[56]) Das D. R. P. 105348 von J. Goldblum in Dublin schützt ein Verfahren zur Herstellung eines schnell trocknenden Ersatzmittels für Leinölfirnis durch Auflösen von Kolophonium in Benzin oder Naphtha, Behandlung mit festen Alkalikarbonaten und Filtrieren des Rückstandes. Brauchbarere Anstrichöle erhält man durch Verseifung von Kolophonium mit Natriumhydrat und Zusatz eines löslichen Metallsalzes[57]) Das erhaltene harzsaure Metalloxyd löst man in Leinölfirnis und verdünnt mit Kienöl oder einem anderen Lösungsmittel. W. A. Smith in Cleveland erhält durch Kochen von Kolophonium mit konzentrierter Schwefelsäure, bis das Gemisch zu schäumen aufhört und durch nachherigen Zusatz von raffiniertem Mineralöl einen Leinölersatz (D. R. P. 141258). Ein Verfahren zur Herstellung von Firnissen durch Erhitzen von Kopal unter Druck mit Destillation von Petroleum oder Oelschiefer schützt das D. R. P. 232405 für Halford Strange, Staple Inn und Risolière Burell, Burello, Wharf, London. Nach dem schwedischen Pat. 1339 stellen J. S. Ammundsen, Petersen und Rasmussen in Kopenhagen einen Linoleumersatz her, indem sie Harz mit Fett und vegetabilischem Oel

[50]) Zieke-Seeligmann, Handbuch der Lack- und Firnis-Industrie 1910, S. 677.

[51]) Andés, Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie. XIII., S. 10 (1906).

[52]) Zieke-Seeligmann, Handb. d. Lack- und Firnis-Industrie, 1910 S. 675.

[53]) Andés, die Surrogate der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation, S. 118.

[54]) Chem. Revue, XV, S. 164 (1908).

[55]) Andés, Chem. Ztg., XXV, S. 1051 (1901).

[56]) Zieke-Seeligmann, Handb. d. Lack- und Firnis-Industie, 1910, S. 673.

[57]) Andés, Surrogate in der Lack-, Firnis-, und Farben-Industrie.



zusammenschmelzen und zu dem warmen Gemisch etwas Kautschuk, der einen Ueberschuß von Kalk enthält, hinzugeben. Die ganze Masse wird mit Korkmehl vermischt und zu Platten geformt. Zur Beschleunigung des Vorganges und zur Beseitigung der vom Harz herrührenden Klebrigkeit wird das Gemisch von Harz und Oel mit Salpetersäure behandelt. Ein Harz, das zur Firnisbereitung geeignet ist, stellt G. Orlow (D. R. P. 191011) aus Terpentinöl, Formalin und Schwefelsäure her. W. Traine ((D. R. P. 154750) schmilzt Harz mit Naphthalin zusammen und setzt das Gemisch fetten Oelen zu.

An Stelle von Leinöl für die Bindung von Formsand in Eisengießereien verwendet man sehr dünnflüssige bis zehnprozentige Harzlösungen (z. B. von Kolophonium in Benzin oder Solvennaphta) oder auch Lösungen von Manilakopal in Spiritus oder alkalischen Schellacklösungen.[58])

Die schweren Oele der Stein- und Braunkohlendestillation sind mehrfach als Leinölersatz für Anstrichöle empfohlen worden, haben jedoch häufig hinsichtlich der Trockenfähigkeit ungünstige Resultate erzielt.[59]) J. Hargreaves, Widnes Lawashire, gewinnt Firnisse aus den mit Harzen kombinierten Teerdestillaten (Kreosot, Anthracenöl, Naphtha, Naphthalin, Carbolsäure usw.), die zum Wasserdichtmachen, Desinfizieren usw. gut geeignet sein sollen. (Engl. Pat. 11398 von 1904). Nach dem Amerik. Pat. 729838 werden die beim Durchrühren von Teer- oder Kreosotöl mit festem Alkali sich abscheidenden festen Anteile entfernt und die Oele mit Wasser gewaschen. Darauf bläst man Preßluft in die Oele, versetzt mit Bleioxyd und vermischt zuletzt mit Cottonöl oder einem anderen Pflanzenöl. Einen für Farbe und Lacke geeigneten wasserfesten, antiseptischen und gut trocknenden Firnis erhält Dr. Dubalen in Aubervilliers, Frankreich, aus vegetabilischen Teeren, indem er diese mit Soda neutralisiert, auswäscht und eindampft. Alsdann wird mit Fichtenharz oder dergl. verkocht, und das Gemisch in Terpentinöl, Petroleum oder ätherischen Oelen gelöst. (D. R. P. 143777.) Das D. R. P. 246443 von Winkler schützt die Herstellung rasch trocknender Massen für isolierende Ueberzüge und Imprägnierungen, indem man 90 T. Holzöl, 30—170 T. Rohphenol und 5 T. Ricinusöl auf Honigkonsistenz bringt.

Nach dem Amerik. Pat. 744413 von W. T. Scheele, übertragen auf W. J. Hooper, Baltimore Md., wird ein Firnis aus zerkleinertem Gummi hergestellt, den man der Einwirkung eines Ketons unterwirft, dessen Siedepunkt zwischen 80 und 227° liegt und zwar bei einer Temperatur von 15,5 bis 18,3° C. Vulkanisierte Lacke und Firnisse gewinnt man nach dem D. R. P. 122477 von Geschwister Wege in Hann.-Münden, in dem man Terpentin- oder Oellack oder Lösungen von Kopal, Bernstein, Dammarharz, Asphalt und dergl., oder Oelfirnisse aus Mohnöl, Leinöl oder anderen trocknenden Oelen mit in Benzin, Benzol oder dergl. gelösten Rohkautschuk oder Guttapercha bis zum Klarwerden erwärmt. Das Gemisch wird dann mit Schwefel auf 120—160° erhitzt, bis der Schwefel in Lösung gegangen ist.

Aus dem Gummi der Okotillapflanze (Fonquiera splendens), einem Wachs, erhält man nach dem Ver. Staat. Pat. 966814 für F. Ephraim in Santa Barbara einen brauchbaren Firnis.

Das Ver. Staat. Pat. 967738 für G. Diesser in Zürich-Wollishofen schützt ein Verfahren zur Herstellung von Stoffen, die für Isolierzwecke und zur Firnisherstellung dienlich sind. Man läßt Fettsäuren auf Albuminstoffe, Keratin oder Aminosäuren unterhalb der Zersetzungstemperatur aufeinander wirken. E. Matthews in London stellt einen Firnis oder ein Farbzusatzmittel durch Polymerisation von Cinnamen oder Styrolen unter Erhitzen oder durch Zusatz von Natriummetall als Kontaktsubstanz und Lösen in einem flütigen Lösungsmittel (Xylen oder Naphtha) her. (Engl. Pat. 16277 von 1911.). Jules Berlaimont in Bois de Villers, Belgien, gewinnt nach dem D. R. P. 233335 Firnisse durch Auflösen von Linoxyn in flüchtigen Lösungsmitteln (Amylalkohol oder Amylacetat).

Auch Massen ohne ölige oder harzige Beschaffenheit werden vielfach als Leinölersatz verwendet. Zumeist handelt es sich dabei weniger um einen vollwertigen Leinölersatz, als vielmehr um Materialien, die, einem bestimmten Zwecke dienend, möglichst billig sein sollen. Die Herstellung eines Bindemittels dieser Art wird durch das D. R. P. 129037 für S. Amundsen in Kopenhagen geschützt. Danach fügt man zu einem homogenen Gemisch von Kasein, einer Seifenlösung und gelöschtem Kalk, allmählich Terpentinöl hinzu und verdünnt mit Wasser bis zur Firniskonsistenz. Zur Aufbewahrung wird die Masse mit etwas Ammoniak versetzt. A. Wilkennig empfiehlt zur Herstellung eines Leinölersatzes als vorbereitenden Anstrich für Oelfarben das Zusammenkochen von grüner Seife, Bernsteinlack, Sikkativ und Wasser. (D. R. P. 181192). Nach dem D. R. P. 175414 für E. V. Clausen in Nörre Nebel und C. A. Heilmann in Skelskör, Dänemark, erzeugt man ein widerstandsfähiges, elastisches, linoleumähnliches Material, indem man ein Gemisch aus gleichen Teilen Kaseïnnatron und Albuminnatron mit den gewöhnlichen Füllstoffen (Korkabfall, Lederabfall usw.) versetzt.

Die drei nachfolgenden Tabellen sollen eine Uebersicht über die physikalischen und chemischen Eigenschaften und Konstanten sowie über die Marktpreise einiger gut-, halb-, wenig- und nicht trocknender Oele ermöglichen. Die Konstanten sind aus dem im Lewkowitsch, Technologie der Oele, Fette und Wachse, und im Benedikt Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten angehäuften Zahlenmaterial zusammengestellt. Die Acetylzahlen stammen von Ubbelohde in Dammers chemischer Technologie der Neuzeit, Bd. III, S. 512—515.

Marktpreise einiger gut trocknender und halbtrocknender Oele.

Der Marktpreis pro kg Oele betrug Mk.:

	Leinöl	chin. Holzöl	Sojabohnenöl	Fischtran	Maisöl	Erdnußöl	Sonnenblumenol
Oktober 1911 . . .	79—80	72—73	58—59	41—42	66—67	61—63	—
November 1911 . .	65—66	72—73	58—59	36—37	66—67	62—63	—
Dezember 1911 . .	71—72	72—73	58—59	34—35	62—65	60—61	—
Januar 1912	79—80	72—73	58—59	34—35	60—62	59—60	—
Februar 1912 . . .	75—76	95—96	58—59	34—35	59—61	56—60	—
März 1912	74—75	95—96	58—59	32—33	55—56	56—57	68—70
April 1912	77—78	95—96	58—59	32—33	55—56	56—58	68—70
Mai 1912	84—86	95—96	58—59	32—33	60—61	59—61	68—73
Juni 1912	83—84	73—74	58—59	32—33	61—62	61—62	70—73
Juli 1912	71—72	72—73	57—58	32—33	61—62	61—62	71—73
August 1912 . . .	70—71	70—72	59—60	32—33	57—60	59—63	69—90
September 1912 .	67—68	70—71	59—60	32—33	60—61	62—63	90—95
Oktober 1912 . . .	61—62	70—71	59—60	34—35	58—59	62—63	90—95

Vorstehende Zahlen sind den Marktberichten der chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie sowie der Farben-Zeitung entnommen.

Von Leinölersatzpräparaten finden sich im Handel zahlreiche Produkte unter geschützten Bezeichnungen. Derartige Produkte sind z. B.:

1. Leinin, ein Nebenprodukt der Teerdestillation, das bei Behandlung mit Salzsäure, chromsaurem

[58]) Farben-Ztg. XVI, S. 1288 (1911).

[59]) Andés, Surrogate für die Lack-, Firnis- und Farben-Industrie, S. 75.



Physikalische und chemische Konstanten einiger gut-, halb-, schwer- und nichttrocknender Oele.

Name des Oeles	Spez. Gew. bei 15°	Erstarrungspunkt	Brechungsexponent ev. Shalteil des Butterrefraktomet.	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißl-zahl	Hehner-zahl	Azetyl-zahl	Fettsäuren Spez. Gew.	Fettsäuren Schmelzpunkt in Graden	Fettsäuren Erstarr.-Punkt in Graden	Fettsäuren Verseif.-zahl	Fettsäuren Jodzahl
1. Leinöl	0,930—0,934	—16° bis —20°	1,4835—1,4855 b. 15°	189—195	170—190	0	95,5	8,5	0,923 b. 15°	13—20	13—20	198,8	178—192
2. Standöl	0,970	—	—	189—195	163—172	—	—	—					
3. Chin. Holzöl	0,935—0,942	unter —17°	1.503 b. 19°	190—211	150—165	—	96,4—96,6	—		30—49	34—37		144—160
4. Sojabohnenöl	0,924—0,927	—8 bis —15°	1,4731—1,4745 b. 15°	192—193	125—134	—	95,5			27—29	23—25		115—122
5. Perillaöl[1])	0,930	—	1,4825 b. 15°	190	206					5			211
6. Mohnöl	0,924—0,927	—17° bis —19°	1,477 b. 15°	193—197	134—138	0	94,9—95,3	13,1	0,8886 b. 100°	20—21	16,5	199	116—139
7. Walnußöl	0,925—0,926	—15° dick —27,5° erstarrt	1,4804 b. 15°	186—197	142—152	0	95,4		0,921 b. 15°	16—20	16	190—191	150
8. Sonnenblumenöl	0,920—0,926	—16° bis —18°	1,461 b. 60°	188—194	124—135	—	95			17—23	17—18	201,5	124—134
9. Maisöl	0,922—0,924	—10° bis —36°	1,4768 b. 15,5°	188—193	112—123	0,3—9,9	88,2—95,7	7,8—8,75	0,853 b. 100°	16—23	13—16	198—200	113—126
10. Hanföl	0,925—0,931	—15° dick —27° erstarrt	Oleorefraktometer bei 22° 34—37	192—195	141—166	—	—	7,5—20		17—19	14—16		122—141
11. Safloröl	0,925—0,929	—	1,477 b. 16°	186—194	126—149	0,8—1,6	95,4						
12. Nigeröl	0,925—0,927	—9°	1,4768 b. 15°	189—192	126—133	0,1—0,6	94,1		0,889 b. 100°	28			147,5
13. Bankulöl	0,920—0,926	—	76—75,5 b. 15°	184—192	184—192	—	95,5			20—21	13		143—144
14. Zedernußöl	0,930	—20°	—	192	150—159	2,0—3,7	91,7—93,3			11,3			161,3 fest 184,0 flüssig
15. Kürbiskernöl	0,920—0,923	—15° bis —16°	70—72 b. 25°	188—195	113—130	—	96,2			27—30	24,5		
16. Leindotteröl	0,924—0,933	—17° bis —19°	Oleorefraktometer 32 b. 22°	188	132—153	—	—			18—20	13—14		136,8
17. Baumwollsaatöl (Cottonöl)	0,922—0,930	0 bis —12°	1,475 b. 15°	191—198	105—111	—	95,9	16,6	0,882 b. 100°	34—38	31—40	201—204	111—148
18. Olivenkernöl (Sulfuröl)	0,918—0,920	—	1,4682—1,4688 b. 25°	182—188	82—88			22,5					
19. Erdnußöl (Arachisöl)	0,916—0,922	—3° bis —7°	1,468—1,472 b. 20°	185—196	87—103		95,6—95,8	3,4	0,847 b. 100°	27—31	22—30	210,6	96—100
20. Oel v. Plukenetia conophera[2])	0,935	—33°	1,4830 b. 17,5°	192	177								187,4
21. Menhadentran	0,931—0,932	—4°	80,7 b. 25°	188—192	154—179	2,4	—						
22. Fischtran (Japantran)	0,916	—	—	186—187	100—164	—	94,5—97,8				27—28		
23. Robbentran	0,924—0,926	—2° bis —3°	1,4760 b. 20°	178—196	125—160	—	95,5—96,0						
24. Sesamöl	0,921—0,924	—4° bis —6°	1,475 b. 15°	187—193	103—115	0,4—1,2	95,9	11,5		24—32	22—25	199—201	109—112
25. Rüböl	0,911—0,918	0 bis —10°	1,472—1,476 b. 15°	169—179	98—100	0—0,4	95,0	6,3	0,876 b. 100°	17—22	12—18	185	96—120
26. Rizinusöl	0,961—0,974	—12° bis —18°	1,479 b. 15°	178—183	82—85	1,4	—	146—156	0,896 b. 99°	13	3		87—88

[1]) Meister, Farben-Ztg. XVI. 1911.
[2]) Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie, S. 76. 1910.

Kali und Waser einen tadesllosen Leinölersatz liefern soll;[60])

2. Gummiol-Sikkatif-Leinölfirnis von der Lackfabrik Curt Gründel in Dresden, ein billiger und schnell trocknender Firnisersatz[61]);

3. Leinöllack, feinster Ersatz für Leinölfirnis, sehr hell und nicht nachklebend. Lack- und Farben-Industrie Schuck & Co., G. m. b. H., in Mühlheim-(Ruhr) Saarn;

4. Colonia-Firnis, Leinölersatz, Court & Baur, G. m. b. H., Kohn-Elberfeld;

5. Eitui, Leinölersatz, Lackfabrik „Stormarn", Schmidt & Co., Hamburg;

6. C. T. W.-Firnis, vollwertiger Ersatz für Leinölfirnis; Chem. techn. Werke Paul Böhme, Oberlichtenau bei Chemnitz i. Sa.;

[60]) Farben-Ztg. XV, S. 2120 (1910).
[61]) Farben-Ztg. XV, S. 1254 (1910).

7. Luminit, zuverlässigstes Lacköl, goldgelb wie Leinölfirnis, Gustav Leuchte Nachf., Leipzig-Lindenau;

8. Arabinol-Firnis, Leinölfirnisersatz, Edmund Müller & Mann, A.-G., Berlin, Tempefhof 14;

9. Es und ha-Firnis, Firnisersatz, Schükedantz & Hartmann, Zwickau (Sachsen);

10. Dilutin-Oelfarben ersetzen die teueren Leinölanstriche; Chem. Fabriken von Dr. Kurt Albert in Biebrich a. Rh.;

11. Extra-Firnis „Vernol“ trocknet schneller, härter und blanker als reiner Leinölfirnis; J. Pietzcher, Firnisfabrik in Hamburg 37;

12. Grundin, Sächs. Grundin-Fabrik von Köhler & Co., in Dresden 27, F;

13. Lackol A. 47, ges. gesch. Nr. 62740, bester Firnisersatz; C. F. Heyde, G. m. b. H., in Berlin-Britz;

14. Fulavexol, bestes Leinöl-Ersatzprodukt, Chem. Lack- und Farbwerke Seckenheim b. Mannheim;

15. Perl-Spachtelgrund und Perlgrund, D. R. P., Paul Jäger, Stuttgart 3.

Löslichkeit einiger gut-, halb-, schwer und nichttrocknender Oele.

Die Oele wurden mit dem gleichen Volumen Lösungsmittel im Reagierglas übergossen und durchgeschüttelt. Dabei zeigte sich das in nachfolgender Tabelle angegebene Verhalten.

	Aether	Alkohol	Benzin	Toluol	Schwefelkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff	Pyridin	Trichloräthylen	Anilin	Dimethylsulfat	Guajacol	Eisessig	Nitrobenzol	Nitromethan	Alkohol. Chloralhydratlösung 80%
1. Leinöl	Sämtliche Oele löslich	wg. l. gelb gef.	Sämtliche Oele löslich	Sämtliche Oele löslich	Sämtliche Oele löslich	Sämtliche Oele löslich	Sämtliche Oele löslich	Sämtliche Oele löslich	Fast sämtliche Oele löslich	tw. l. dunkel gef.	Nr. 1—12 löslich	wg. l. gelb gef.	Sämtliche Oele löslich	f. nl.	Sämtliche Oele löslich
2. Standöl		wg. l.								tw. l. Masse verdickt u. gefärbt		f. nl.		„	
3. Chin. Holzöl		f. nl.								nl. wird fest		nl.		nl.	
4. Sojabohnenöl		wg. l. gelb gef.								tw. l. dunkel gef.		„		„	
5. Perillaöl		wg. l.								tw. l. dunkel gef.		„		„	
6. Mohnöl		tw. l.								tw. l. gelb gef.		f. nl.		„	
7. Walnußöl		tw. l. farblos								tw. l. dunkel gef.		l.		„	
8. Sonnenblumenöl		wg. l.								tw. l. dunkel gef.		nl.		„	
9. Maisöl		wg. l.								tw. l. dunkel gef.		f. n.		„	
10. Hanföl		tw. l. grün gef.								tw. l. dunkel gef.		wg. l.		„	
11. Leindotteröl		f. nl.								tw. l. dunkel gef.		nl.		„	
12. Baumwollsamenöl (Cottonöl)		tw. l.								tw. l. dunkel gef.		„		„	
13. Olivenkernöl (Sulfuröl)		viel l. trübe								tw. l. dunkel gef.	l. violett gef.	l.		„	
14. Erdnußöl		f. nl.								tw. l. dunkel gef.	Nr. 14—22 löslich	nl.		„	
15. Menhadentran		f. nl.								tw. l. dunkel gef.		f. nl.		f. nl.	
16. Fischtran (Japantran)		wg. l.								tw. l. dunkel gef.		nl.		„	
17. Robbentran		wg. l.								tw. l. dunkel gef.		wg. l.		nl.	
18. Sesamöl		tw. l.								wg. l. dunkel gef.		nl.		„	
19. Rüböl		wg. l. gelb gef.							f. nl.[1]	wg. l. dunkel gef.		wg. l. gelb gef.		„	
20. Rizinusöl		nl.	nl.						l.	wg. l. rot gef.		l.		„	
21. Dericinöl, Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M.		f. nl.	l.						l.	tw. l. dunkel gef.		tw. l. viel		„	
22. Harzöl		l.	l.						l.	tw. l. dunkel gef.		l.		f. nl.	

l. = löslich; tw. l. = teilweise löslich; f. nl. = fast nichtlöslich; nl. = nicht löslich; wg. l. = wenig löslich.

[1]) Die Schwerlöslichkeit des Rüböls in Anilin bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich zum qualitativen Nachweis des Rüböls im Leinöl, auch in Gegenwart von Sojabohnenöl benutzen. Bei einem Gehalt von 20—30% Rüböl tritt auf Zusatz der drei- bis vierfachen Menge Anilin eine deutliche Trübung, bei einem größeren Rübölgehalt nach kurzer Zeit eine Oelabscheidung ein.

Das Linoleum.

Von Dozent Dr. Richard Schwarz in Wien.[1]) (Schluß.)

Die Zementkuchen werden im Mischraume (s. Abb. 4 und 5) mit bestimmten Teilen feinstem Korkmehl, das je nach der gewünschten Färbung des Linoleums mit verschiedenen Erdfarben, wie Ocker u. dgl., gefärbt wurde — nicht künstlich gefärbte Linoleummasse hat eine unansehnliche, braune Farbe — wiederholt und aufs innigste in einem ganzen System von Mischmaschinen vermischt.

Die so erhaltene, teigartige Linoleummasse wird auf das Jutegewebe aufgetragen und sofort durch Kalander



geschickt (s. Abb. 6), die aus zwei Paar mit starkem Druck laufenden und durch Dampf erhitzten Hartgußwalzen bestehen. Das erste Walzenpaar, mit großem Durchmesser, bildet die Arbeitswalzen, das zweite, mit kleinerem Durchmesser, die Polierwalzen. Durch Enger- und Weiterstellen der Walzen vermag man beliebig starkes Linoleum (die Grenzen liegen zumeist zwischen 1,8 mm und 7 mm Stärke) zu erzeugen. Die Arbeitswalzen ergreifen das Jutegewebe, das vielfach in Längen von über 1000 m von den Webereien, ohne Stückelungen, für die Linoleumfabriken auf besonderen Stühlen erzeugt wird, und pressen die erwärmte, bildsame Linoleummasse fest darauf, während die Polierwalzen das Glätten der Masse bewirken. Letzterem wird durch Behandlung (der Walzen) mit Paraffin und Zeresin nachgeholfen.

Die Jute hat die unangenehme Eigenschaft, im nassen Zustande leicht zu faulen und mürbe zu werden, wodurch natürgemäß auch die Haltbarkeit des Linoleums verringert würde. Um jede Feuchtigkeit abzuhalten, wird das Gewebe, nach erfolgter Masseauftragung, durch be-

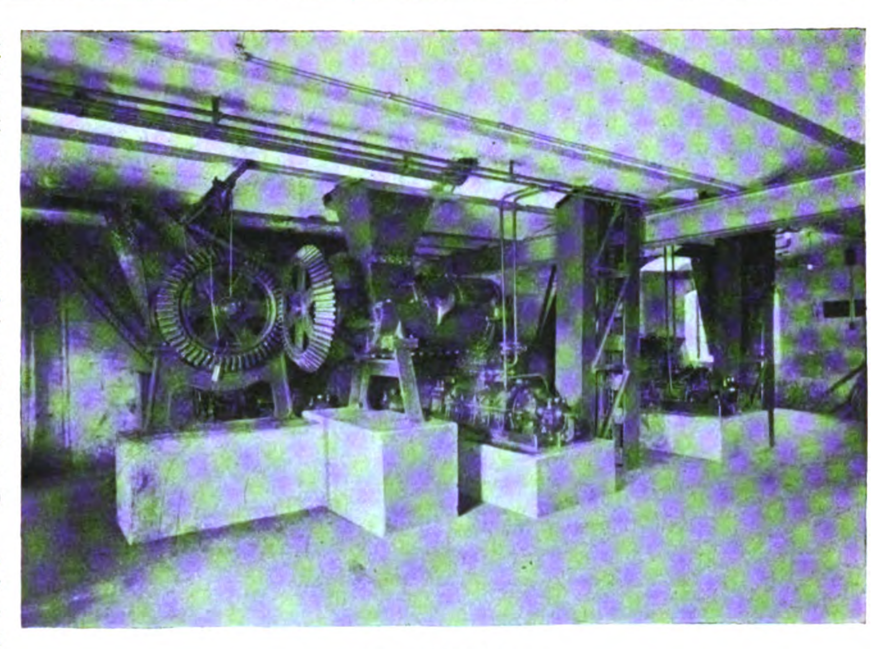


Abb. 5. Mischhaus.

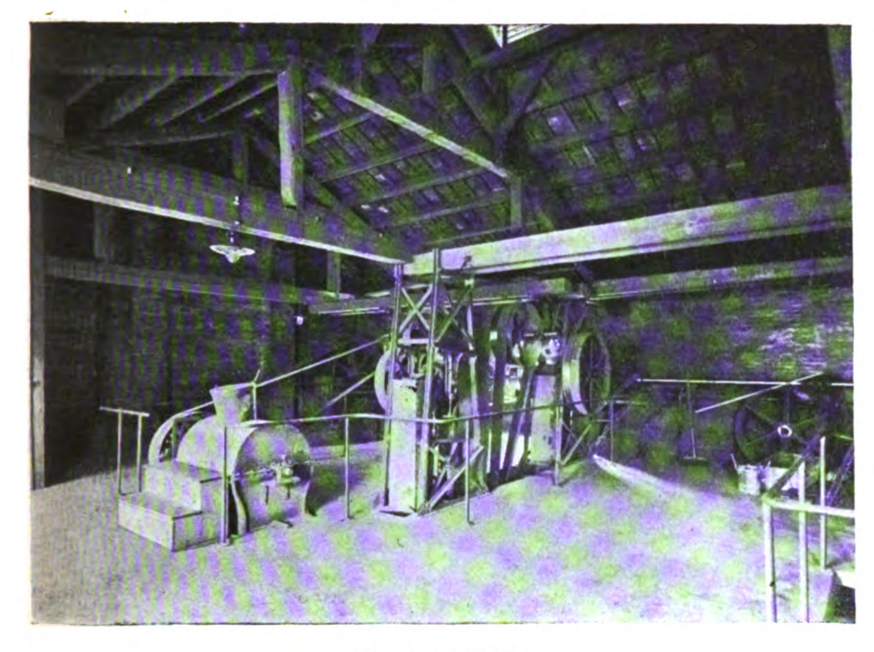


Abb. 4. Mischhaus.

sondere Streichmaschinen mit dem schon früher erwähnten, meist roten Firnisanstrich auf der Rückseite versehen.

Nachdem das Linoleum, welches jetzt in Form von etwa 2 bis 3 m breiten und beiläufig 150 m langen Stücken erhalten wurde, noch über die mit ständigem Wasserdurchlaß versehene Kühltrommel des Kalanders geleitet wird, gelangt es auf die Dauer einiger Wochen zur Trocknung. Das Trocknen erfolgt in eigenen, dampfgeheizten Trockenhäusern (s. Abb. 7) unter fortwährendem Luftwechsel, durch Aufhängen des Linoleums in langen, eisernen Trockengestellen.

Um das Trocknen des Linoleums zu beschleunigen, wird vielfach Mangan, vorsichtig dosiert, der Linoleummasse zugesetzt; man erhält dadurch eine härtere und griffigere Ware.

Durch diese während des wochenlangen Trocknens hervorgerufene „Nachoxydation“ wird die Qualität des Linoleums günstig beeinflußt, indem die Linoleummasse eine größere Festigkeit und höhere Elastizität bekommt, während der noch vorhanden gewesene stechende und säuerliche Geruch des Oeles langsam verschwindet.

Nach Beendigung des Trocknens werden die Linoleumbahnen mittels Transportrollen aus den Trockengestellen herausgezogen und gelangen sodann nach dem Schneidesaal (s. Abb. 8), welchen es, in jenen Breiten adjustiert, für die die betreffende Ware bestimmt war (in Form von Läufern oder sogenannter Stückware bis zu 2 m Breite, als Teppich usw.), verläßt.

Schließlich erfolgt, wenn die Ware nicht nach den geräumigen, trockenen und im Winter auch heizbaren Magazinen gebracht wird, in besonderen Räumen die Verpackung in Holzwolle- und Juteemballage zu Rollen von 180 bis 250 kg. Bei sogenanntem „Panzer-Linoleum“ erreicht das Gewicht der Rollen die doppelte Höhe.

Vor dem Versande ist es angezeigt, das Linoleum, insbesondere aber die Uniqualitäten (einfärbige Waltonware), noch einige Monate bis zum vollständigen Reifen lagern zu lassen.

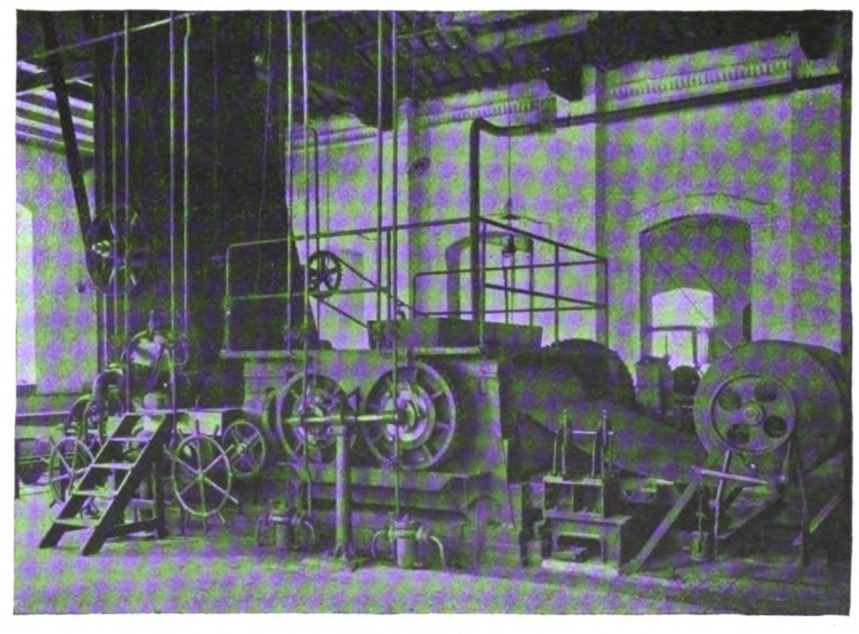


Abb. 6. Kalander.



Abb. 7. Trockenhaus.

Die Fabrikation des Linoleums dauert insgesamt ungefähr 6 Monate und ist an große, geräumige Lokalitäten gebunden.

Das so gewonnene, einfarbige oder Unilinoleum enthält den Farbstoff gleichmäßig in der Masse verteilt, so daß die ganze Fläche gleichmäßig getönt erscheint und die Färbung auch dann erhalten bleibt, wenn durch andauernde Benützung die Oberfläche des Fußbodenbelages abgenützt wird.

Für viele Zwecke genügt das einfarbige Linoleum den Ansprüchen des Publikums; insbesondere wird dieser Ware bei größeren Amts-, Spital-, Schulbauten u. dgl. gerne der Vorzug gegeben. In jenen Fällen jedoch, bei welchen auf eine weniger ernste Ausstattung des Raumes, wie z. B. bei Villeneinrichtungen, Hotels, Kaffeehäusern usw. Wert gelegt wird, kommt zumeist verschiedenfarbiges, gemustertes Linoleum in Anwendung.

Diese Dessinierung kann im einfachsten Fall durch Bedrucken der einfarbigen Linoleumplatten mit speziellen Farben, die mit Oel angerieben werden, erfolgen. Der manuelle Druck (Plattendruck) geschieht mit Druckformen (Modeln) nach dem auch in der Wachstuchfabrikation üblichen Verfahren. Die Druckplatten, welche die in Messing gearbeitete Dessinierung, jede Farbe für sich auf einem Block, zeigen, werden durch Aufdrücken auf ein mit Farbe überzogenes Lederkissen angefärbt, dann auf den zu bedruckenden Flächenteil des Linoleums, unter Zuhilfenahme von Marken, genau aufgesetzt und mittels einer Presse gegen das Linoleum gedrückt (s. Abb. 9). Vor dem Bedrucken wird das Linoleumstück an einer Längsseite beschnitten und dadurch eine genau führende Kante für die Druckarbeit gebildet, welche das richtige Aufsetzen der Druckmodel erleichtert.

Der Druck kann nicht nur mit Handpressen in geschilderter Weise, sondern auch mit Maschinen (s. Abb. 10; sie zeigt eine fahrbare Rotations-Druckmaschine für achtfärbige Muster, vor den zur Aufnahme der frisch bedruckten Ware bestimmten Trockengestellen aufgestellt) erfolgen. Im letzteren Falle werden mehrere Farben

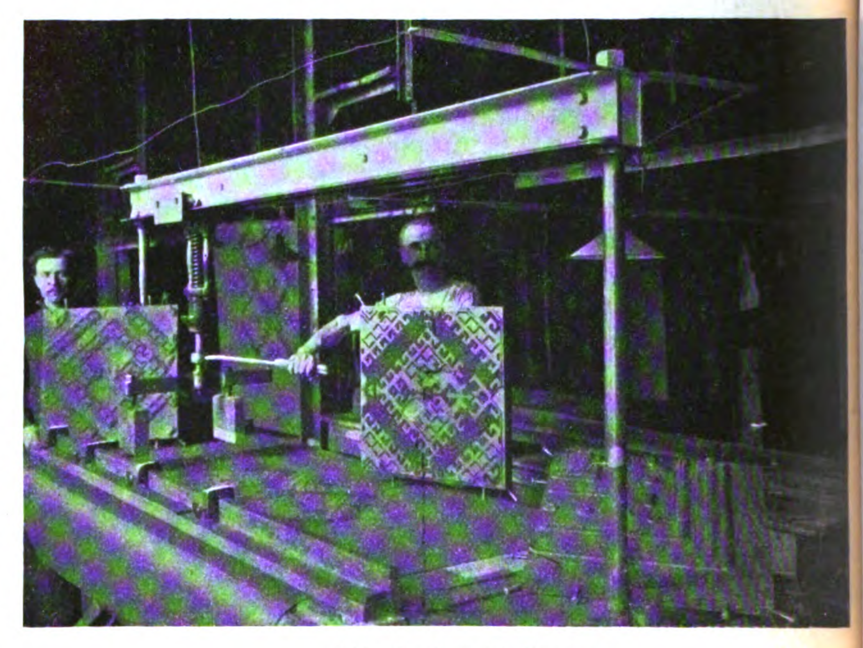


Abb. 9. Teppich-Druckerei.

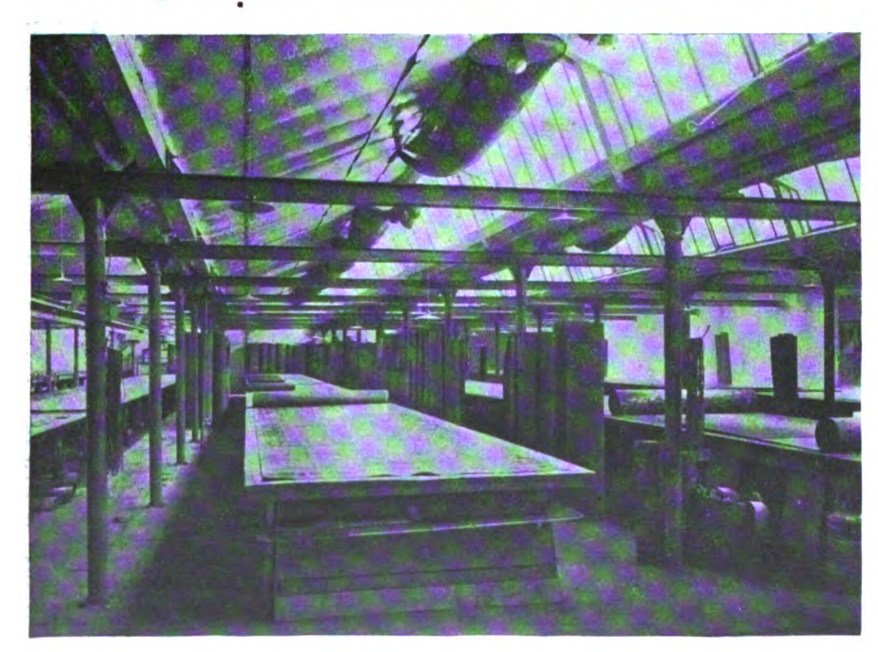


Abb. 8. Schneidesaal.

durch eine sinnreiche Anordnung von Druckformen an der Maschine gleichzeitig aufgedruckt. Die Leistungsfähigkeit ist natürlich eine größere als bei dem Handdruckverfahren. Nach dem Bedrucken gelangt das Linoleum für einige Zeit wieder nach einem speziellen Trockenhaus, dann folgt das Beschneiden der Kanten, das Reinigen der Oberfläche und das Aufrollen auf Holzstäben unter gleichzeitiger Einlage von dünnem Seidenpapier, um Beschädigungen der Farbe zu verhindern, welche Arbeiten im vorerwähnten Schneidesaal vor sich gehen.

Diese Art gemusterten Linoleums erlaubt eine große Mannigfaltigkeit in Form und Farbe und erleichtert sehr die Anpassung an die nächste Umgebung des zu bedeckenden Fußbodens. Es wird vielfach als Läufer für Treppen und Korridore, abgepaßte Teppiche, Waschtischvorlagen usw. verwendet. Wenn diese Linoleumsorte auch verhältnismäßig recht haltbar ist, so unterliegt sie immerhin rascher der Abnützung als ein auf andere Weise hergestelltes,

ebenfalls gemustertes Linoleum, weil die aufgedruckten Muster schließlich doch nur an der Oberfläche — sich wenig über dieselbe erhebend — haften und mit der Zeit abgetreten werden; auch wird durch das jahrelange Scheuern die Frische des Druckes beeinträchtigt und so ist es nicht zu vermeiden, daß das Linoleum nach und nach ein unschönes Aussehen bekommt.

Man dachte daher schon frühzeitig daran, ein auch in dieser Beziehung haltbareres Fabrikat zu erzeugen. Dies gelang schon Walton im Jahre 1863 (im Jahre 1879 erfolgte von ihm eine Verbesserung) durch ein Verfahren, welches auch heute noch geübt wird und auf einer durch die ganze Dicke der Linoleummasse hindurchgehenden Musterung beruht. Dieses Linoleum, welches je nach seinem Aussehen als Granit-, Marmor- und Mosaiklinoleum bezeichnet wird, stellt man aus verschieden gefärbter Linoleumdeckmasse her; dieselbe wird zu unregelmäßig gestalteten Teilstückchen zerkleinert, dann zusammengemischt und auf das Grundgewebe aufgetragen und gepreßt. Die Farbenverteilung ist bei dem Granitlinoleum infolge

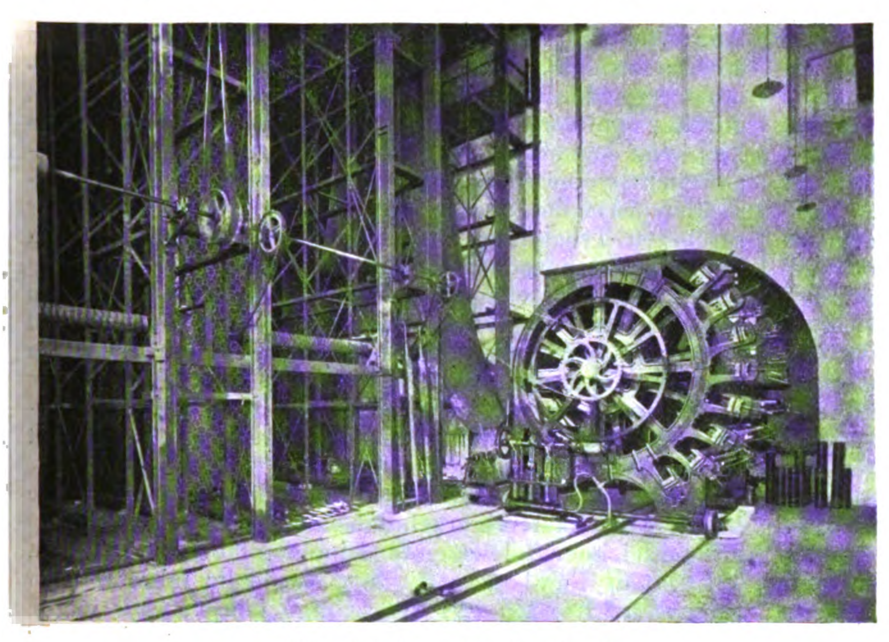


Abb. 10. Maschinen-Druckerei.

der zufälligen Nebeneinanderordnung der gefärbten Linoleumkörper unregelmäßig, es erscheint mosaikartig gekörnt und zeigt keine bestimmte Musterung. Es wird vorzugsweise zur haltbaren Bedeckung des Fußbodens von Räumen mit großem Verkehr (Geschäftsräumen, Treppenfluren) verwendet.

Den höchsten Grad der Vervollkommnung erreichte die Linoleumfabrikation in der Herstellung von Inlaid, einer geradezu als künstlerisch zu bezeichnenden Durchmusterung des Linoleums, dessen Fabrikation nach verschiedenen Methoden erfolgen kann, die aber meist darauf beruhen, daß verschieden gefärbte Linoleummassen durch richtiges Aneinanderreihen auf dem Grundgewebe, als welches wieder Jute dient, zu einem einheitlichen Ganzen vereint werden.

Eines der gebräuchlichsten Verfahren ist jenes, bei welchem Schablonen zur Anwendung kommen. Die verschieden gefärbte Linoleummasse wird durch 1 m lange und 2 m breite, gitterartige, den Linien der betreffenden Zeichnung nachgebildete Eisenblechschablonen, die

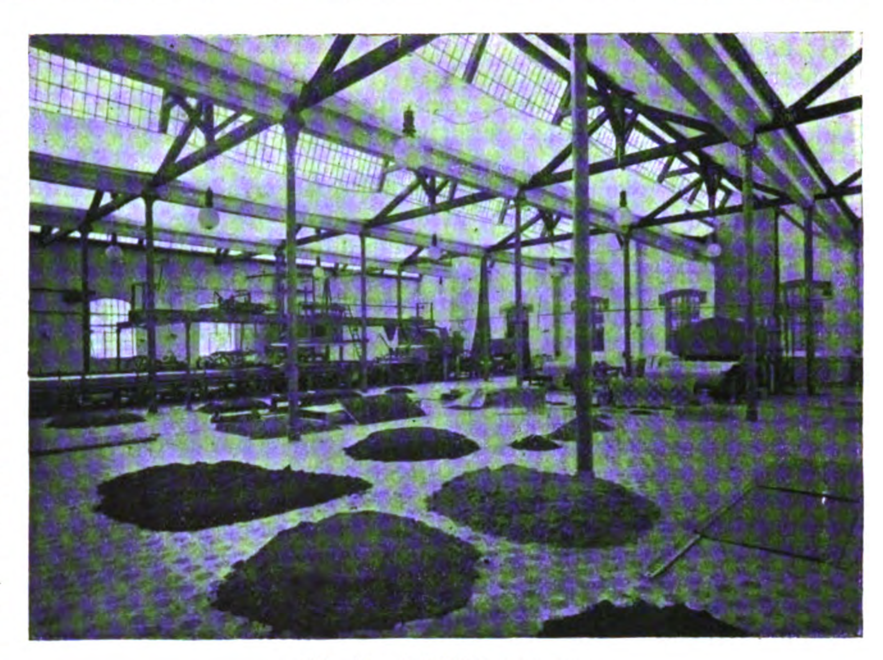


Abb. 11. Inlaid-Pressenraum.

hintereinander nach der Anzahl der für ein Muster nötigen Farben angeordnet sind, auf das Jutegewebe aufgetragen. Die Jute wird durch ein auf dem Tische bewegliches, endloses Transportband weiter bewegt. Die farbige Linoleummasse fällt nun, von Arbeitern in richtiger Weise aufgeschüttet, durch die erste Schablone auf das Jutegewebe; hierauf wird diese Schablone in die Höhe gehoben, gleichzeitig rückt das Jutegewebe entsprechend vor und mittels einer zweiten, dritten, vierten Schablone usf. werden wieder anders gefärbte Linoleummassen, dem Muster entsprechend, auf das Gewebe aufgetragen. Je nach der Musterung, bezw. der Anzahl der Färbungen, werden entsprechend viele Schablonen verwendet. Das endlose Band, welches das Jutegewebe durch besondere Vorrichtungen gespannt hält, rückt, wie oben erwähnt, automatisch je 1 m nach dem Füllen der Schablonen vor. Nachdem die Jute mit der jetzt noch lose aufliegenden, mosaikartigen Linoleumschichte das endlose Band verlassen hat, kommt sie unter die am Ende des Arbeitstisches angeordnete Presse (s. Abb. 11 und 12), welche heiße Platten

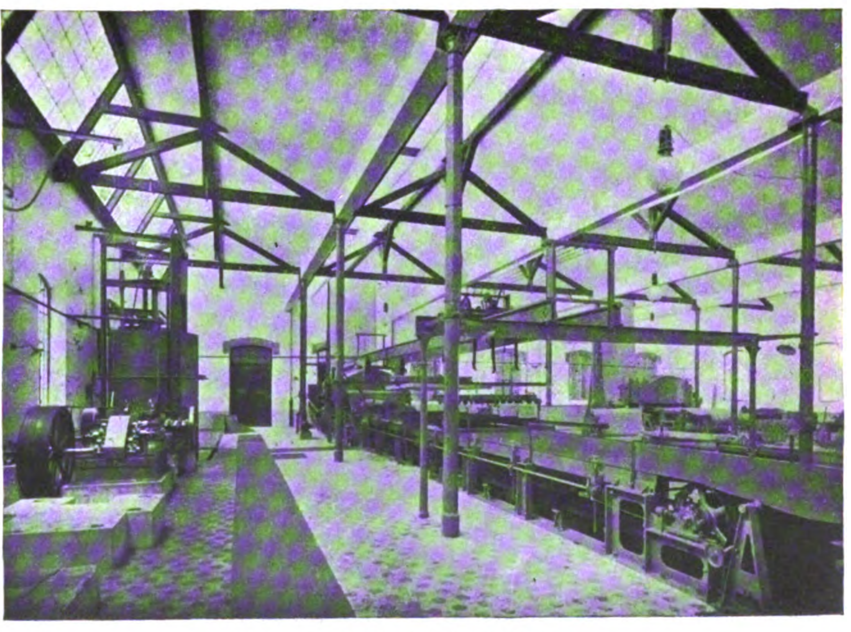


Abb. 12. Hydraulische Inlaidpresse.

hat und dort wird unter Anwendung eines starken, mehrere Minuten anhaltenden Druckes die Masse auf die Juteunterlage gepreßt. Der Druck ist so bedeutend, daß sich Masse und Jute, ohne jegliche weitere Beihilfe, fest verbinden.

Auf einer zweiten gleichartigen Presse erfolgt das Nacharbeiten der Oberfläche, in erster Linie das sogen. Glätten. Danach kommt das Aufbringen des Rückseitenanstriches durch die Grundiermaschine. Das Trocknen und Beschneiden beschließen die Herstellung. Im allgemeinen sind diese Manipulationen ziemlich identisch mit jenen der Uniware.

Die ausgezeichneten Eigenschaften des Linoleums haben den stets zunehmenden Gebrauch dieses fugenlosen Fußbodenbelages zur Folge. In erster Linie fällt bei der Benützung die große Haltbarkeit, selbst bei starker Inanspruchnahme, auf. Die Möglichkeit, das Linoleum durch einfaches Waschen stets leicht rein halten zu können, die starke Schalldämpfung, die ein geräuschloses Gehen beinahe wie bei Stoffteppichen erlaubt, die schlechte Wärmeleitung, die namentlich bei Verwendung auf Steinfußböden (Beton) sich angenehm fühlbar macht und schließlich die Unempfindlichkeit gegen Temperaturveränderungen, welche die Benützung des Linoleums sowohl in geheizten als auch in gekühlten Räumen gestattet, sind weitere Vorzüge dieses ebenso hygienischen als praktischen Korkteppiches. Seine Verwendung erstreckt sich dementsprechend nicht nur auf einzelne Wohnzimmer, sondern auch auf Spitäler, Sanatorien, Hotels, Kirchen, Schulen, Museen, Theater, Kanzleien usw.

Jeder trockene, ebene und unveränderliche Fußboden eignet sich für den Linoleumbelag. Vollkommen ebener und geglätteter, harter Beton (Zementstrich) aus reinem Portlandzement und „reschem" Flußsand im Mischungsverhältnis 1 : 3 oder aber ein rasch trocknender Estrich, wie Xylolith oder sonstige unter verschiedenen Bezeichnungen bekannte Magnesit-Estriche, welche alle sorgfältig gearbeitet sein müssen, auf einen ebenen, jedoch rauhen Beton aufgetragen, haben sich nach mehrjähriger Erfahrung als Unterböden, bezw. als Unterlage für Linoleum gut bewährt. Unterböden, die diesen Bedingungen nicht entsprechen, müssen vor dem Belegen mit Linoleum entsprechend nachgerichtet werden.

Bei Verwendung von Holzböden als Unterböden für Linoleum muß besonders darauf geachtet werden, daß dieselben dicht schließen (Ausspanen größerer Fugen) und sind etwaige Unebenheiten durch Abhobeln, Wegstemmen der Aeste, Eintreiben von Nagelköpfen usw. zu beseitigen. Diese Arbeiten verursachen in den meisten Fällen nur geringfügige Kosten.

Die Befestigung des Linoleums auf dem Fußboden erfolgt mittels Harzkopalkittes. Sogenannter Dextrin und Roggenkleister sind, speziell wenn Steinböden in Betracht kommen, als Befestigungsmittel absolut verwerflich. Nur für Holzböden kann ein solcher Klebestoff und auch da nur bedingungsweise Verwendung finden.

Sind nichtunterkellerte Räume mit Linoleum zu belegen, so ist unbedingt eine entsprechende Isolation gegen aufsteigende Grundfeuchtigkeit anzubringen. Hiefür können Naturasphalt, Teerpappe oder andere ähnliche und verläßliche Isolationsmittel empfohlen werden, wobei die Wahl derselben nach den örtlichen Verhältnissen am besten zu treffen wäre.

Das Verlegen soll von kundiger Hand durchgeführt werden, denn es kommt bei einem Linoleumbelag nicht bloß auf die Qualität der Ware, sondern auch auf das fachgemäße Verlegen derselben an. Nur beim Zusammentreffen beider Faktoren ist die Gewähr für einen vollkommenen und tadellosen Linoleumboden vorhanden.

Die Reinigung des Linoleums erfolgt am besten täglich in der Weise, daß es zunächst mit einem gewöhnlichen Zimmerbesen abgekehrt und einem feuchten Tuch abgewischt wird. Oefteres gründliches Reinigen durch Abwaschen mit lauwarmem (nicht heißem) Wasser und einer neutralen Seife unter Zuhilfenahme einer Ausreibbürste, ganz so wie bei gewöhnlichen Holzböden, ist durchaus notwendig. Zur Entfernung der Seife wird das Linoleum schließlich mit klarem, kaltem Wasser nachgewaschen (wobei jedoch ein „Ueberschwemmen" zu vermeiden ist) und hierauf mit reinen Putztüchern zur rascheren Trocknung abgerieben. Ein- bis zweimal im Monat soll das trockene Linoleum nach dieser Reinigung mit wenig Linoleumglanzmasse (Bohnermasse), die im wesentlichen aus Wachs und Terpentinöl besteht und um wenig Geld in allen Drogerien und Linoleumgeschäften erhältlich ist, mittels eines Wollappens oder einer Bürste eingelassen werden, wodurch es stets das hübsche Aussehen behält, geschmeidig bleibt und sich ausgezeichnet konserviert.

Die Linoleumtechnik und die Produktionsverhältnisse haben in den letzten Jahrzehnten einen großen Aufschwung zu verzeichnen. Die erste Linoleumfabrik der Welt, „Walton, Taylor and Co.", wurde im Jahre 1864 in Staines bei London errichtet; einige Jahre später wurde diese Firma in „Linoleum Manufacturing Company Limited" umgeändert. Der Erfinder des Linoleums, Fred Walton, trat selbst als technischer Leiter an die Spitze dieses Unternehmens, dessen Fabrikate in England eine willkommene Aufnahme fanden. Im Jahre 1875 wurde von Walton die erste Fabrik in Amerika, „The American Linoleum Manufacturing Company", bei New-York gegründet. Bald darauf wurde das Verfahren nach den verschiedensten Ländern verpflanzt. So entstand in Paris und 1883 in Delmenhorst bei Bremen eine Linoleumfabrik, der rasch andere gleichartige Unternehmen nachfolgten. Daß auch eine große Anzahl von Wachstuchfabriken des Auslandes nach Ablauf der Walton'schen Patente die Erzeugung des Linoleums sofort aufgenommen haben, ist ein weiterer Beweis für die Vollwertigkeit dieses Fußbodenbelages.

In Oesterreich-Ungarn entstand erst im Jahre 1895 durch Initiative der k. k. priv. österreichischen Kredit-Anstalt f. H. u. G. eine sich mit der Erzeugung von allen Sorten Linoleum, insbesondere mit der Fabrikation echter Walton-Ware und Inlaids befassende Fabrik und sind deren umfangreiche Anlagen in unserem größten Handels- und See-Emporium, in Triest, errichtet worden (s. Ab-

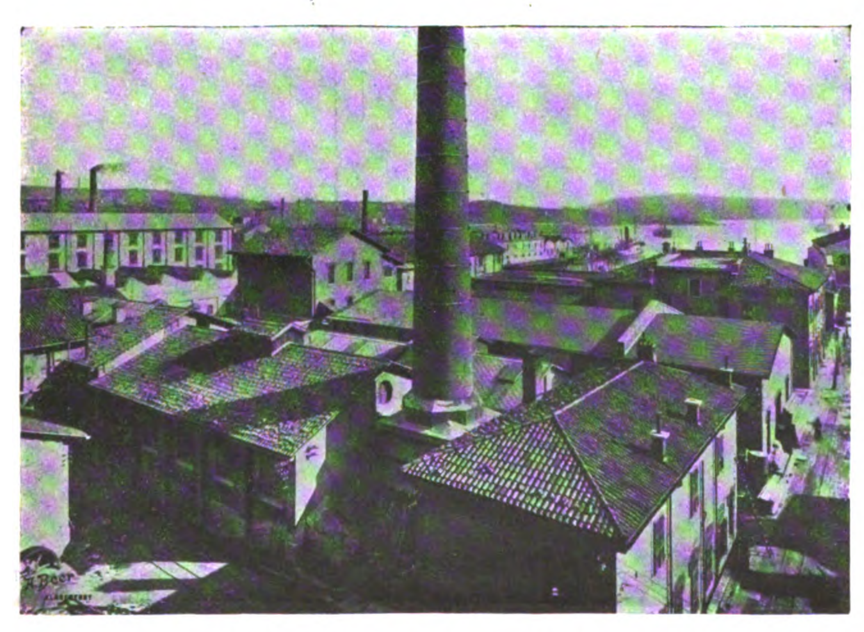


Abb. 13. Erste österr. Linoleumfabrik in Triest.

bild. 13). Bei meinem zu Studienzwecken erfolgten letzten Besuche dieses Werkes waren weit über 400 Arbeiter beschäftigt und wenn man bedenkt, daß die Fabrikation des Linoleums fast ausschließlich durch Maschinen bewirkt wird, kann diese Arbeiterzahl immerhin als ein Maßstab für den Umfang des dort geschauten wirklichen Großbetriebes gelten. Millionen Quadratmeter fertigen Linoleums schaffen dort Menschen und Maschinen während eines Jahres und es ist ein erfreuliches Zeichen für den Aufschwung unserer heimischen Industrie, daß sich der Inlandsmarkt immer mehr und mehr auch hinsichtlich dieses Artikels vom Auslande emanzipiert und daß die österreichischen Erzeugnisse seit einigen Jahren auch den Weg nach den fernsten Ländern, dank ihrer anerkannten Vorzüglichkeit und Ebenbürtigkeit mit den besten Auslandsmarken, endlich gefunden haben.

Wachs-Ersatzstoffe.

Von E. J. Fischer. (Schluß.)

Ein weniger technisch als medizinisch wichtiges Erzeugnis aus dem gereinigten Wollfett ist das Lanolin, ein schwach gelbliches, salbenartiges, geruchloses Wollfett, welches durch einen Wassergehalt von 20—25% ausgezeichnet ist. Dieses Produkt wurde zuerst von O. Braun nach dem D. R. P. 22516 hergestellt; weitere Patente, betreffend Lanolinherstellung, sind z. B. die D. R. P. 38444, 43615, 43616, 43617 der Fabrik Chem. Produkte A.-G., Berlin. Das Lanolin ist wegen seiner hohen Aufnahmefähigkeit für Wasser (weit über 100%) und Medikamente, ohne dadurch seinen Salbencharakter einzubüßen, von Bedeutung für die Heilkunde geworden. Seine Wasseraufnahmefähigkeit verdankt das Lanolin nach den Untersuchungen von P. G. Unna (Chem.-Ztg. Repert. 1908, 48) dem freien Cholesterin; namentlich zeigt das Oxycholesterin ein außerordentlich hohes Bindungsvermögen für Wasser.

Ersatzmittel des Lanolins sind in geringer Zahl bekannt geworden, aus der Patentliteratur zwei Verfahren. Im D. R. Patent Nr. 124874 von Zühl & Eisemann wird folgendes Verfahren beschrieben: Dickflüssig gemachtes chinesisches Holzöl wird mit gewöhnlichem chines. Holzöl gemischt, darauf eine größere Menge einer die Konsistenz bedingenden Substanz, z. B. Wachs, hinzugesetzt. Eine aus 300 g eingedicktem Holzöl durch Auflösen in 700 g flüssigem chinesischem Holzöl und Zusatz von 30 g Bienenwachs erzeugte Mischung soll alle Eigenschaften des Lanolins zeigen. Ein anderes Verfahren wird von O. Liebreich im D. R. P. 136917 angegeben, um Massen für Kerzen, Salben, Schmiermaterialien usw. zu gewinnen. Es besteht im wesentlichen darin, daß Azidylderivate aromatischer Basen, z. B. von Anilin, Basen der Naphtalinreihe, von aromatischen Diaminen, von Monoalkylderivaten der drei zuerst genannten Basen, Homologe dieser oder deren Monoalkylderivate für sich allein oder in Mischung mit höheren Fettsäuren, Fetten und fettartigen Körpern durch Anwendung von Wärme innig vermischt werden. Durch jene Zusätze werden die Schmelzpunkte der Fette oder fettartigen Kohlenwasserstoffe wesentlich erhöht. So liefert z. B. Vaseline vom Schmelzpunkt 29° C nach Zusatz von 10% Stearinsäureanilid eine Mischung vom Schmelzpunkt 70° C. Eine ähnliche Vaselinemischung wird als eine geschätzte Salbengrundlage unter dem Namen Fetron in den Handel gebracht.

Ein drittes tierisches Wachs, welches allerdings heute nur noch eine untergeordnete Rolle spielt, ist das Walrat (Spermaceti). Es kommt in den Kopfhöhlen des Pottwales und ähnlicher Wale vor, bildet eine glänzende, weiße, blättrig krystallinische, leicht zerreibliche, durchscheinende, etwa bei 44° C schmelzende Masse, die früher zur Herstellung von Walratkerzen diente. Jetzt wird es nur noch wenig zu industriellen Zwecken, z. B. bei der Herstellung von Seifen, Pomaden, Appreturmitteln, und in geringer Menge zu pharmazentischen Zwecken verwendet. In chemischer Hinsicht besteht es hauptsächlich aus Cetin (Cetylpalmitat).

Von den Wachsarten des Pflanzenreichs ist vor allem das Karnaubawachs von großer Wichtigkeit. Es wird auf der Oberfläche der Blätter von verschiedenen in Brasilien einheimischen Wachspalmen der Gattung Copernicia, z. B. C. cerifera Mart., in Form von kleinen Schuppen abgeschieden. Diese werden gesammelt und in Tongefäßen mit etwas Wasser geschmolzen, wonach die gesamte Flüssigkeit filtriert und vom Wasser getrennt wird. Das erstarrte Wachs gelangt in harten spröden Stücken von graugelber oder grünlichgelber Farbe zum Export. Die wichtigsten Handelsmarken sind Sandgrau, Fettgrau, Mittelgelb, Kurantgelb, Primagelb; letztere drei sind die besseren Qualitäten. Das Karnaubawachs dient hauptsächlich als Härtungsmittel bei verschiedenen Wachskompositionen, bei der Herstellung von Kabelisoliermassen, Bohnermassen, Ueberzügen für Phonographenwalzen, hauptsächlich aber bei der Fabrikation von Schuhcrêmes. Für viele Anwendungsgebiete muß dieses Wachs von sehr heller Farbe sein. Es wird für diese Zwecke gebleicht, das sich nur unter Zusatz einer größeren Paraffinmenge erreichen läßt. Hierdurch wird der Schmelzpunkt des Wachses erniedrigt, so daß gebleichtes Karnaubawachs etwa bei 73° C (ungebleichtes bei 83—85° C) schmilzt. Die beim Raffinieren und Bleichen sich ergebenden Rückstände sind in gleicher Weise wie das Wachs für die Fabrikation von Schuhcrême und Bohnermassen verwendbar. Dem Bienenwachs gegenüber zeigt das Karnaubawachs ein völlig anderes Verhalten. Vor allem fehlt ihm die Plastizität und das Haftvermögen, außerdem besitzt es einen erheblich höheren Schmelzpunkt als das Bienenwachs. In chemischer Beziehung besteht es vornehmlich aus Cerotinsäuremyricylester, dem noch mehrere andere Verbindungen, wie Karnaubasäure, höhere Alkohole, Kohlenwasserstoffe usw. beigemischt sind. Dieses Wachs ist, wie alle Pflanzenwachse im chemischen Sinne, mit alkoholischer Lauge schwer verseifbar.

Da der Preis des Karnaubawachses in den letzten Jahren andauernd gestiegen ist, so wurden bald Ersatzmittel desselben vorgeschlagen. Zu diesen gehören hauptsächlich andere natürliche Wachse: Das Schellackwachs, das Candelillawachs und das Zuckerrohrwachs, ferner von künstlich hergestellten wachsartigen Stoffen, insbesondere das Montanwachs.

Das Schellackwachs ist kein Pflanzenwachs, sondern ein bei der Raffination des Schellacks, eines von der Lackschildlaus erzeugten Harzes, nebenbei gewonnenes wachsartiges Produkt. Es bleibt beim Filtrieren der kalt bereiteten alkoholischen Schellacklösung als braune schmierige Masse zurück, die früher meist als wertlos beseitigt wurde. Seine Gewinnung erfolgt, indem die wachsartigen Rückstände mit Spiritus gewaschen und alsdann mit Wasser ausgekocht werden, wobei das

	Name der Wachsart	Chemische Zusammensetzung	Einige Konstanten: Spez. Gew. 15° C.	Schmelzpunkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl	Jodzahl
Tierwachse	1. Bienenwachs	Myricin und Cerotinsäure neben etwas Melissinsäure, Cerylalkohol und höheren Kohlenwasserstoffen.	0,962—0,966 (Dieterich)	61,5—62° C. (Payen)	16,8—20,6 (Dieterich)	87,8—96,2 (Dieterich)	71,8—72,8 (Dieterich)	8,7—10,7
	2. Chinesisches Insektenwachs	Cerotinsäurecerylester, eine hochmolekulare Säure und höhere Alkohole.	0,970 (Allen)	81,5—83° C. (Allen)	0	80,5—93 (Henriques)		
	3. Schellackwachs	Cerylalkohol, Myricylalkohol, Fettsäuren (Palmitin-, Stearin- und Oelsäure).		85—90° C.	22,1—24,3 (Singh)	79,2—85,0 (Singh)	57,1—60,7 (Singh)	8,8 (Singh)
	4. Wollfett (roh)	Cholesterin, Isocholesterin, Cerylalkohol, Lanolinalkohol, Carnaubylalkohol, Ester höherer Fettsäuren, Laktone.	0,941—0,945	31—35° C.	13,22—15,48	77,8—108,8		20,2—21,1
	5. Walrat	Cetin (Palmitinsäurecetylester) und geringe Mengen anderer fester Ester, sowie von Glyzeriden.	0,960	43,5—44,1° C.	0—5,17	130,6—131,4		
Pflanzenwachse	6. Karnaubawachs	Cerotinsäuremyricylester neben Carnaubasäure, Myricylalkohol, Kohlenwasserstoffen, Oxysäure und einem Lakton.	0,990—0,999	85° C. (Marpmann)	6,5 (Ulzer)	86,5 (Ulzer)	80 (Ulzer)	10,1 (Ulzer)
	7. Candelillawachs	Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{30}H_{62}$ und Myricylalkohol.	0,9825	67—68° C.	12,4	64	51,6	36,8
	8. Myrtenwachs	Palmitin mit etwas niedrigeren Glyzeriden und einer geringen Menge freier Säure.	0,981	48° C.	30,7	217	186,3	3,9
	9. Japanwachs	Gemischte Glyzeride der Japansäure $C_{20}H_{40}(COOH)_2$.	0,970—0,980	50—53° C.	7,33	218—222 (Ulzer)		9,1—10,5
	10. Zuckerrohrwachs	70% Fette: Glyzeride der Oel-, Linol-, Stearinsäure; Oxysäuren, Harzsäuren und Lezithine; 30% höhere Alkohole (bes. Myricylalkohol).		60—91° C.	4—10	25—45		6—14
Mineralwachse	11. Montanwachs	72,66% freie Montansäure $C_{28}H_{57}\cdot COOH$ und 29,07% Unverseifbares (ein Alkohol) nach Eisenreich.		80—90° C.	93,02 (Eisenreich)	94,56 (Eisenreich)	1,54 (Eisenreich)	12,00 (Eisenreich)
	12. Zeresin	Höhere Paraffinkohlenwasserstoffe (Isoparaffine).	0,858—0,922	61—78° C.	0	0	0	

Verhalten zu einigen Lösungsmitteln (bei Zimmertemperatur und beim Erhitzen).

Abkürzungen: k = kalt, h = heiß, l = löslich, nl = nicht löslich, wl = wenig löslich, ztl = zum Teil löslich, bl. g. = bleibt gelöst, a = abgeschieden beim Erkalten.

Name der Wachsart	Aethylalkohol	Aether	Azeton	Petroleumäther	Benzol	Terpentinöl	Chloroform	Perchloräthylen	Dichlorhydrin	Benzylchlorid
1. Bienenwachs	k nl h l a	k ztl h l a	k nl h l a	k ztl h l a	k ztl h l bl. g.	k wl h l a	k ztl h l bl. g.	k ztl h l bl. g.	k wl h l a	k wl h l a
2. Chinesisches Insektenwachs	k wl h wl	k wl h wl	k ztl h l a	k ztl h l a	k ztl h l a	k wl h l a	k wl h l a	k ztl h l a	k wl h l a	k ztl h l a
3. Schellackwachs	k nl h wl	k nl h wl	k nl h wl	k nl h wl	k nl h l a	k nl h l a	k ztl h l bl. g.	k ztl h l a	k nl h l a	k wl h l a
4. Wollfett (roh)	k wl h l a	k ztl h l a	k wl h l a	k ztl h l a	k l h l	k wl h l bl. g.	k l h l	k l h l	k wl h l (grün)	k l h l
5. Walrat	k nl h l a	k l h l	k wl h l a	k l h l	k l h l	k l h l	k l h l	k l h l	k ztl h l a	k l h l
6. Karnaubawachs	k nl h l a	k nl h ztl	k nl h wl	k nl h wl	k nl h l a	k nl h l a	k nl h l bl. g.	k wl h l a	k nl h l a	k wl h l a
7. Candelillawachs	k nl h l a	k wl h wl	k wl h l a	k nl h ztl	k nl h l a	k wl h l a	k wl h l bl. g.	k ztl h l bl. g.	k nl h l a	k wl h l bl. g.
8. Myrtenwachs										
9. Japanwachs	k wl h l a	k ztl h l bl. g.	k wl h l a	k wl h ztl	k l h l	k ztl h l bl. g.	k l h l	k l h l	k ztl h l a	k ztl h l bl. g.
10. Zuckerrohrwachs										
11. Montanwachs	k nl h wl	k wl h wl	k nl h wl	k nl h wl	k nl h l a	k wl h l a	k wl h l	k ztl h l a	k wl h l a	k wl h l a
12. Zeresin	k nl h wl	k wl h wl	k nl h wl	k wl h l a	k ztl h l a	k wl h l a	k ztl h l a	k l h l	k wl h l a	k wl h l a

Schellackwachs sich als fester Kuchen an der Oberfläche des Wassers abscheidet, oder es werden die wachsartigen Raffinationsrückstände mit Sodalösung von 5—10% ausgekocht. Hierbei löst sich nur aller noch darin vorhandener Schellack auf, während das Wachs beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrt. Es erscheint als eine harte, spröde Masse von schokoladebrauner Farbe, mattem Bruch und schwach schellackartigem Geruch. Der Schmelzpunkt des Wachses liegt ungefähr bei 87° C. Es läßt sich mit Chlor beinahe weißgebleicht erhalten, mit anderen Wachsen, Harzen und Oelen leicht zusammenschmelzen. Das Verwendungsgebiet des Schellackwachses ist das gleiche wie das des Karnaubawachses.

Seit einigen Jahren kommt ein dem Karnaubawachs sehr ähnliches Pflanzenwachs, das Candelillawachs, in größeren Mengen und zu billigerem Preise (zur Zeit etwa 200 Mk. pro 100 kg) als jenes auf den Markt. Es stammt von einer in Mexiko wachsenden Euphorbiacee Pedilanthus pavonis. Das durch Ausziehen der Pflanzenteile mit heißem Wasser oder nach anderen Verfahren, z. B. dem von B. Y. Sharp (Amer. Pat. 1018589), gewonnene und weiter gereinigte Wachs kommt in 2 Sorten von hellbrauner und dunkelbrauner Farbe in den Handel. Beide Sorten schmelzen etwa bei 68° C und enthalten nach J. Mc Connell Sanders Myricylalkohol und den Kohlenwasserstoff Hentriacontan. Das Wachs wird bereits vielfach als Ersatz für Karnaubawachs, auch zur Herstellung von Isoliermassen und Lacken benutzt.

Das von A. Wynberg (Chem.-Ztg. 1909, Rep., 423) im getrockneten Preßschlamm des Zuckerrohres zu 12—20% enthaltende Wachs kann durch Extraktionsmittel nach dem Amer. P. 941401 des genannten Autors gewonnen werden und durch fraktioniertes Kristallisieren aus Benzin in 2 Anteile zerlegt werden. Die Bestandteile des Wachses sind nach Wynberg etwa 70% Fett (Glyzeride der Stearin-, Oelsäure usw.) und 30% höhere Alkohole, insbesondere Myricylalkohol. Der Preis des bei 82—83° C schmelzenden, dem Karnaubawachs an Härte und Glanz gleichkommenden raffinierten Wachses beträgt etwa 180—300 Mk. pro 100 kg.

Ein weiteres Ersatzmittel des Karnaubawachses ist das Montanwachs. Dieses Produkt der sächsisch-thüringischen Schwelkohle wurde zuerst nach dem D. R. P. 101373 von E. von Boyen aus dem durch Braunkohlenteerbenzin aus der Schwelkohle extrahierten Bitumen durch Einwirkung von stark (auf ca. 250° C) überhitztem Wasserdampf mit nachfolgender oder wiederholter Wasserdampfdestillation gewonnen, oder es wird nach dem D R. P. 116453 der Montanwachsfabrik G. m. b. H., Hamburg, das aus der Braunkohle hergestellte Bitumen einer einmaligen Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder mit einem indifferenten Gase, z. B. Wasserstoff oder Kohlensäure, unter Zuhilfenahme des Vakuums unterworfen. Das rohe Montanwachs wird nach mehreren patentierten Verfahren gereinigt. Von diesen sollen nur die Th. Asher durch D. R. P. 207488, F. Nathanson durch D. R. P. 220050 und den Wachs- und Zeresinwerken, J. Schlickum & Co., Hamburg, durch D. R. P. 237012 und 247357 geschützten genannt sein. Die bei der Raffination sich ergebenden schwarzen pechartigen Rückstände (Montanpech) von erdwachsartiger Beschaffenheit, sind ein geschätztes Isoliermaterial der Elektrotechnik, aber auch ein in der Schuhcrêmefabrikation viel gebrauchtes Rohmaterial. Das gereinigte Montanwachs bildet ein weißes oder gelblichweißes, bei 82—83° C schmelzendes Material von mäßiger Härte, welches nach neueren Untersuchungen von K. Eisenreich (Chem. Rev. d. Fett- und Harzind. *16* (1909), 211) zu 72,66% aus freier Montansäure $C_{28}H_{67}$. COOH und 29,07% unverseifbaren Stoffen besteht. Das rohe Wachs wird zu Isolierzwecken in der Elektrotechnik, zur Schuhcrêmeherstellung und Bereitung von verschiedenen Wachskompositionen, das reine hingegen hauptsächlich in der Kerzenfabrikation angewendet.

Außer den genannten Ersatzstoffen für Karnaubawachs kommen noch verschiedene künstliche Mischungen aus verschiedenen Stoffen unter der Bezeichnung Karnaubawachsersatz in den Handel. Ein derartiges, Carnaumontin genanntes Produkt wird von der Chemischen Fabrik E. Wegner, Bromberg, empfohlen.

Nach der folgenden Vorschrift läßt sich eine dem Karnaubawachs ähnliche Masse erhalten: 30 Teile Montanwachs, 15 Teile Bienenwachs, 9 Teile Karnaubawachs und 6 Teile Kolophonium werden zusammengeschmolzen. In anderen Mischungen ist noch Paraffin, Zeresin, auch Schellackwachs enthalten.

Von den Ersatzmassen des natürlichen Wachses für spezielle Zwecke, z. B. für Bohnermassen, sei das O. Oehler durch das D. R. P. 14585 geschützte Verfahren angegeben. Es besteht darin, daß das durch Zusammenschmelzen von Paraffin (z. B. 1 kg) mit Palmöl (z. B. 25 g) und Nitrobenzol (z. B. 5 g) erhaltene wachsartige Produkt für den obigen Zweck zur Verwendung gelangt. Zwei weitere Patente auf die Gewinnung von Spezialwachs zu Wachskerzen, Wachsblumen u. s. w. wurden J. Lewy erteilt. Nach dem Amer. Pat. 735538 wird durch kleine Zusätze von Azeton oder seinen Homologen zu geschmolzenen Mischungen von Stearinsäure oder Zeresin mit Paraffin u. s. w. eine nicht durchscheinende, weiße Masse erhalten. Den gleichen Zweck, die Aufhebung der Transparenz von Paraffin und seinen Mischungen mit Stearinsäure, Zeresin u. s. w., erreicht derselbe Erfinder im D. R. P. 165503 durch Zusätze von Naphthol, insbesondere β-Naphtol, z. B. 2 Gewichtsteilen zu 100 Gew. Paraffin, und Erhitzen auf 80—90° C.

Nach dem D. R. P. 234502 von J. Lifschütz soll ein Ersatzmittel für Wachs zur Schuhcrêmefabrikation, für Appreturzwecke, zur Herstellung wasserdichter Stoffe, von Anstrichmassen u. s. w. in folgender Weise hergestellt werden: Rohes oder neutrales Wollfett oder die sogenannte Wollfettsäure wird unter Einwirkung der Luft mit basischen Mitteln, z. B. Metalloxyden, ohne Anwendung höheren Druckes längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt, oder es wird Wollfett mit basischen Substanzen in Gegenwart von oxydierend wirkenden Stoffen bei Temperaturen über 120° C behandelt. Die Oxydation kann auch bei gewöhnlicher Temperatur, zweckmässig unter Zusatz von oxydierend wirkenden oder die Oxydation befördernden Substanzen, beispielsweise durch Ausbreiten der Produkte in Schichten an der Luft, beendigt werden.

Zum Schluß möge noch die nebenstehende tabellarische Uebersicht einige physikalische und chemische Angaben über die wichtigsten natürlichen und künstlich hergestellten Wachssurrogate mitteilen.

Referate.

Absatzgebiete für Farben und Lacke in Oesterreich 1911. (Farben-Ztg. 1912. XVII. S. 2744.) F. Z.

Ueber die Färbekraft von Farblacken. (Farben-Ztg. 1912. XVII. S. 2749.) F. Z.

Andés: Ueber Modellieren und die hierbei verwendeten Materialien, Modellierton, Modellierwachs und Plastilina. (Farben-Ztg. 1912. XVII S. 2795.)

Verfasser beschreibt die Technik des Modellierens in den einzelnen Phasen und gibt folgende Rezepte zwecks Herstellung von Modellierwachs an, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften nach der Jahreszeit wechselt:

I.

10 Gewichtsteile Bienenwachs,
$1\frac{1}{2}$ „ Hammelfett,
$1\frac{1}{2}$ „ Kolophon,
1 „ Zinnober.

II. Für feinere Arbeiten:

10 Gewichtsteile weißes Bienenwachs,
1,3 „ reines Schweineschmalz,
1,3 „ schwarzes Pech,
0,6 „ Zinnober.

III. Für gröbere Arbeiten:

10 Gewichtsteile Bienenwachs,
6 „ dicker Terpentin, geringe Mengen Olivenöl und etwas Zinnober.

IV. Für den Sommer:

10 Gewichtsteile weißes Bienenwachs,
2 „ dicker Terpentin,
0,5 „ Sesamöl nebst geringen Mengen Körperfarbe.

V. Für den Winter:

10 Gewichtsteile weißes Bienenwachs,
3 „ dicker Terpentin,
1 „ Sesamöl und die entsprechende Menge Körperfarbe.

Als Zusammensetzung von sog. „Plastilina" gibt Verfasser folgende Mengenverhältnisse an:

1. 45 Proz. Paraffin,
8 „ Harz,
30 „ Wachs,
14 „ Talg,
3 „ Vaseline und
3—5 „ fettlöslicher Teerfarbstoff.

2. Es wird zunächst eine Schmelze hergestellt aus
10 Gewichtsteilen Paraffin von 43—50° Schmelzpunkt,
2 „ hellem Kolophonium,
2 „ reinem Talg und
3 „ weißem Bienenwachs zusammen über schwachem Feuer verflüssigt und dann noch hinzugesetzt
4 Gewichtsteile weißes Vaselineöl und
1 „ Rüböl und durch Rühren gut vermengt, andererseits stellt man eine wässrige Auflösung her von
$^1/_{50}$ Gewichtsteil Auramin Teerfarbstoff in
3 „ Wasser, übergießt damit
10 „ Kartoffelstärke, arbeitet tüchtig durch, damit die Stärke von der Farbstofflösung gut durchdrungen ist, und trocknet schließlich diese wieder vollständig, um sie mit
10 Gewichtsteilen grauem Federweiß und
10 „ getrocknetem und feinst gemahlenem Modellierton

durch wiederholtes Sieben oder mittels einer Kugelmühle auf das innigste zu vermischen. Dann werden
ca. 10 Gewichtsteile der vorgenannten Wachskomposition
mit ca. 3—5 „ der Pulvermischung
unter Erwärmen der ersteren vermengt und tüchtig durchgeknetet oder in einer Knetmaschine verarbeitet, bis eine vollständig gleichmäßig teigige Masse von der entsprechenden Plastizität erhalten ist. Aenderungen in der Beschaffenheit der Plastilina lassen sich in der Weise durchführen, daß man entweder die Wachsmasse durch Vermehren der festen Bestandteile kompakter macht, oder aber von der Pulvermischung eine größere Menge, als angegeben, hinzumischt. F. Z.

Irisierende Farben und Anstriche (Farben-Ztg. 1912. XVII S. 2585.)

Lüster- oder Irisfarben werden nicht nur für Metalle verwendet, sondern auch zum Dekorieren von Tonwaren, Porzellan, Majolika, Fayence u. a. m. Man unterscheidet hierbei Gold-, Silber-, Kanthariden-, Kupfer- und Bleilüster. Die Metallüsterfarben werden in bedeutenden Mengen in der Spielwaren- und Blechwarenbranche konsumiert. Es werden eine ganze Reihe solcher Mischungen von Anilinfarben, die sich für die Zwecke besonders eignen, angeführt. Patentbronzen sind die bekannten Kupferzink-Legierungen, die durch Teerfarbstoffzusätze den gewünschten, farbigen Schiller erhalten. Sie werden in der Tapeten- und Luxuspapier-Industrie in großen Mengen verwendet. F. Z.

Andés: Ueber das Spachteln und die dazu verwendeten Farben und Kitte. (Farben-Ztg. 1912. XVIII S. 21.)

Beschreibung der Spachtel-Technik und Anführung von Patenten zur Herstellung von Spachtel-Kitten und -Massen. F. Z.

Der Außenhandel der deutschen Lack- und Farben-Industrie im Jahre 1911. (Farben-Ztg. 1912. XVIII S. 136.) F. Z.

Alte und neue Farben auf dem Kobaltbasis. (Farben-Ztg. 1912. XVIII S. 142.)

Geschichtliche Daten über die Herstellung und Verwendungsweise von Kobaltfarben, die auch in neuer Zeit in der Keramik und Glasmalerei eine ausgedehnte Verwendung finden. F. Z.

Ludwig W. Schmidt: Die Entwicklung der japanischen Farbenindustrie und der deutsche Farbenexport nach den ostasiatischen Märkten. (Farben-Ztg. 1912. XVIII S. 170). F. Z.

Manfred Ragg: Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Farben-Industrie im 1. Halbjahr 1912. (Farben-Ztg. 1912. XVIII. S. 232.) F. Z.

Vom Geheimnis des gelben Grundes bei Geigenbau. (Farbe und Lack 1912. S. 308.)

Bekanntlich ist es immer das größte Streben des Geigenbauers gewesen, Instrumente zu schaffen, die denen eines Amati, Stradivari u. a. m. an Tonfülle und Klangschönheit möglichst gleichkommen. Man hat sich dabei im Uebereifer in nichtigen Kleinigkeiten verloren, die nicht selten zu weit gingen. Jedenfalls aber haben verständige, praktische Versuche gezeigt, daß der gelbe Grund, der gewissermaßen der späteren Lackierung als Unterlage dient, das eigentliche Schwingmittel der beiden Anstriche darstellte und von äußerst großer Wichtigkeit ist. Die Analyse konnte an alten Instrumenten nichts endgültig Aufklärendes zu Tage fördern. In den 2—3 letzten Jahrzehnten sind zu Versuchen Leimgrund, Haußenblaselösung in Wasser, Nußbeizen und auch Kali verwendet worden. Im Verein mit diesem gelben Grund spielt der auf diesem später angebrachte, spiegelnde Glanzlack naturgemäß eine Hauptrolle. Er soll, nach Ansicht des Geigenbauers, elastisch und haltbar sein, um alle Schwingungen des Instruments in allen Phasen mitmachen zu können. Große Geigenfabriken sollen als Basis für diesen Lack folgende Harzlösungen verwenden:

Sandarak, ausgesuchte Ware	960	gr.
Besten Schellack	480	„
Mastix	240	„
Westindischen Elemi	240	„
Venetianischen Terpentin	480	„
Drachenblut	120	„
Feinster Orléans	30	„
Weingeist	7680	„

F. Z.

Bücher-Besprechungen.

Kalender für die Gummi-Industrie und verwandte Betriebe. **1913.** Ein Hilfsbuch für Kaufleute, Techniker, Händler und Reisende der Kautschuk-, Asbest- und Zelluloidbranche. — Herausgegeben von Dr. **Kurt Gottlob.** Mit der Beilage: Jahrbuch der Kautschuk-Industrie. — Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Berlin S. 61. — Preis geb. Mk. 4.50

Mit großer Pünktlichkeit erscheint wieder der neue Jahrgang des bekannten Gummikalenders mit seinem trefflichen Jahrbuch. Der Hauptteil enthält (außer Schreibkalender und Vormerk-Tabellen) zunächst Mitteilungen über Organisation und Verbände in der Gummi-Industrie, dann folgt das wertvolle Kapitel über Rohkautschuk mit Tabellen zur Umrechnung der Gummipreise, sowie gleichzeitig zur Berechnung des technischen Wertes von Rohgummi; ferner mit Tabellen über die verschiedenen Rohkautschuk-Sorten (süd- und zentralamerikanische, afrikanische, asiatisch-ozeanische). Der nächste Abschnitt bringt Tabellen über die Fabrikation und die Fabrikate, während das folgende Kapitel den Handels- und Zollverhältnissen gewidmet ist. Ueber die Gesundheitsverhältnisse in der Gummiwaren-Industrie berichtet ausführlich Dozent Dr. Rambousek. — Besonders wertvoll ist das Jahrbuch der Kautschuk-Industrie, worin der Bericht von Dr. Kurt Gottlob über Chemie und Technologie des Kautschuks und seiner Hilfsstoffe, sowie der ausführliche Aufsatz von Dr. E. Stern über den synthetischen Kautschuk unsere Leser sehr interessieren dürfte. A. Grävell referiert über die Lage der Gummi-Industrie, A. Dominicus bringt Statistisches von der Kautschukplantagenwirtschaft in Britisch-Malaya und Ceylon. — Der Gummi-Kalender 1913 sei bestens empfohlen! -s.

Das Zelluloid und seine Ersatzstoffe von Dr. S. Feitler, o. Professor an der Export-Akademie und Professor an der K. u. K. Konsular-Akademie. Preis 60 Heller. Verlag der Export-Akademie des k. k. österr. Handelsmuseums. Wien 1912. — Diese Broschüre ist als Einzelschrift der „Publikationen der Export-Akademie" erschienen und enthält Mitteilungen über technisch wichtige Umwandlungsprodukte der Zellulose (Zelluloid, Kunstseide, Kunstleder, Zaponlack, Cellon, Cellit, Baykogarn). Die Disposition der Schrift ist etwas unübersichtlich; auch der Titel ist nicht gut gewählt. -s.



Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

Verfahren zur Abscheidung von Zelluloseestern aus Lösungen, insbesondere aus rohen Esterifizierungsgemischen. Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue b. Stettin. (Deutsches Patent 242289, Klasse 12o, vom 15. Juli 1910.) Die Abscheidung der Zelluloseester, von welchen die Azetylzellulose beispielsweise betrachtet werden soll, aus ihren Lösungen, namentlich aus den rohen Esterifizierungsgemischen, erfolgte bisher insbesondere durch Wasser, Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff. So einfach und billig nun auch die Wasserfällung zunächst erscheinen mag, stellt sich doch bei Ausführung des Verfahrens in größerem Maßstabe, insbesondere wenn es sich um Ausfällung der Azetylzellulose aus Azetylierungsgemischen handelt, in welchen ein Ueberschuß von Eisessig als Lösungsmittel vorhanden ist (beispielsweise beim Arbeiten nach dem Ausführungsbeispiel des Patentes 163316), heraus, daß die kostspielige Regeneration der größtenteils in verdünnter Form abfallenden Essigsäure den Selbstkostenpreis des Azetats sehr erheblich steigert Bei Verwendung von Alkohol als Fällungsmittel ergibt sich der Uebelstand, daß namentlich in Gegenwart auch geringer Mengen freier Mineralsäure Alkohol und Essigsäure unter Bildung des Esters in Reaktion treten, wodurch wiederum die Regeneration umständlich bzw. die Aufnahme einer kostspieligen Nebenfabrikation bedingt wird. Der im Patent 185151 zur Fällung empfohlene Tetrachlorkohlenstoff hat die in ihn gesetzten Erwartungen auch nicht erfüllt. Leichte Mischbarkeit des Fällungsmittels mit allen Bestandteilen des Reaktionsgemisches sowie möglichst indifferentes Verhalten gegen sie sowie die Möglichkeit einfacher Trennung mittels fraktionierter Destillation sind nämlich die wesentlichsten Erfordernisse, denen ein gutes Fällungsmittel genügen muß. Zwar mischt sich Tetrachlorkohlenstoff leicht mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, nicht aber mit der in der primären Lösung meist vorhandenen Schwefelsäure, wodurch das Wiedergewinnungsverfahren umständlich und teuer gemacht wird. Auch hat die Erfahrung ergeben, daß sich eine Trennung des Eisessig-Essigsäureanhydrid-Tetrachlorkohlenstoffgemisches nur sehr schwierig und unvollständig durch fraktionierte Destillation erreichen läßt, trotz des beträchtlichen Abstandes der Siedepunkte des Komponenten. Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung des Aethyläthers als Fällungsmittel alle diese Uebelstände beseitigt. Das Fällungsvermögen des Aethyläthers für Celluloseester übertrifft das aller anderen bekannten Fällungsmittel. Aethyläther mischt sich leicht mit Eisessig, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure und allen anderen Verdünnungs- bzw. Lösungsmitteln für die Esterifizierung vorgeschlagenen Flüssigkeiten. Der abgeschiedene Zelluloseester läßt sich durch Aether mit Leichtigkeit auswaschen und dann, ohne überhaupt mit anderen Flüssigkeiten mehr in Berührung zu kommen, unter Anwendung sehr geringer Kosten durch Abdunsten des Aethers trocknen. Bei der Verwendung von Aether als Fällungsmittel haben sich weiter die überraschenden Beobachtungen ergeben, daß sich das in Gegenwart kleiner Mengen freier Schwefelsäure hergestellte Zellulosekarbonat durch einfaches Auswaschen mittels Aether bis zu einem Grade von Schwefelsäure befreien läßt, der bei keinem andern bekannten Fällungsverfahren, bei Verwendung von Wasser auch nicht bei mehrtägigem ununterbrochenen Waschen, erreichen läßt, und daß der Aether für die sonst im Ester verbleibenden, vermutlich vom Zelluloseausgangsmaterial herstammenden Verunreinigungen ein so hervorragendes Lösungsmittel besitzt, daß es nunmehr zum ersten Male möglich geworden ist, bei Verwendung von Baumwolle als Ausgangsmaterial auch in dicker Schicht fast farblose Lösungen des (mit Aether gefällten) Zelluloseazetats in Azetylentetrachlorid herzustellen. Die Aetherfällung wirkt also gleichzeitig in hervorragendem Maße reinigend, d. h. veredelnd auf das Produkt. In der Praxis wurde bisher größtenteils Wasser als Fällungsmittel benutzt. Die mit solchem Azetat erhaltenen Azetylentetrachloridlacke zeigten stets eine mehr oder weniger starke gelbliche bis bräunliche Färbung oder Trübung, die sich nachträglich durch kein Mittel beseitigen ließ. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist man an dieses Beispiel natürlich nicht gebunden, sondern kann etwa auch so verfahren, daß man das flüssige Reaktionsgemisch bezw. die Lösung auf beliebige Weise in einen Aether (dem zu beliebigen Zwecken andere Flüssigkeiten beigemengt werden können) einspritzt oder einträgt. Bei Auflösung des Zelluloseazetats läßt sich zweckmäßig so verfahren, daß die Fällung sowie das Auswaschen und Trocknen des Produktes im gleichen Apparat hintereinander ausgeführt wird, in welchem auch die Azetylierung vorgenommen wurde. Es wurde festgestellt, daß sich auf diese Weise das Verfahren auch in großem Maßstabe völlig gefahrlos und mit ganz unbeträchtlichem Aetherverlust praktisch ausführen läßt. Beispiel: Das beispielsweise nach dem Patent 163316 erhaltene flüssige Reaktionsgemisch der Azetylierung wird in ganz geschlossenem Apparat unter ständigem Umrühren mit so viel Aethyläther beschickt, daß keine Fällung mehr entsteht. Die Flüssigkeit wird sodann abgezogen und der Ester mit Aether säurefrei gewaschen. Sodann wird der Apparat auf etwa 35 bis 40° erwärmt, wodurch nach Abdunsten des dem Ester anhaftenden reinen Aethers direkt die trockene Handelsware erhalten wird. Der nach vorliegendem Verfahren als Fällungsmittel verwendete Aether hat nach der Patentschrift 184201, Kl. 12, bereits Anwendung gefunden. Während aber nach dieser Patentschrift gerade bezweckt wird, unter Anwendung des Aethers von vornherein die Form der zu azetylierenden Baumwolle, also die Faserstruktur, zu erhalten, bezweckt das vorliegende Verfahren die Ausscheidung des Zelluloseesters aus der eine klare Lösung bildenden Azetylierungsmasse in Form feinster Verteilung Hierdurch wird, was nicht vorauszusehen war, erreicht, daß die dem Azetat stets beigemengten Sulfoazetate vom Aether verseift werden unter Erzielung reinsten Esters, und daß der Aether die in der Zellulose vorhandenen Verunreinigungen aufnimmt und so aus dem Ester entfernt.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent 252706 vom 30. XI. 1905. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. **Verfahren zur Herstellung hydratisierter Zelluloseester.** Die in bekannter Weise aus nicht hydratisierter Zellulose gewonnenen Zelluloseester einbasischer Fettsäuren werden so lange mit hydrolytisch wirkenden Mitteln behandelt, bis eine Probe des Produktes in Azeton löslich ist. Bei verschieden weitgehender, teilweiser oder unvollständiger Hydratation eines Zelluloseesters können verschiedene Produkte gebildet werden, welche sich in ihren Eigenschaften voneinander unterscheiden, besonders in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln. S.

D. R.-Patent 253081 vom 9. IX. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. **Verfahren zur Darstellung von β-γ-Dimethylerythren.** Das Verfahren besteht darin, daß man Pinakon mit geringen Mengen von Schwefelsäure oder aromatischen bezw. aliphatischen Sulfosäuren erhitzt. 1000 Teile Pinakon werden z. B. mit 0,1 Teil verdünnter Schwefelsäure (20 %) versetzt und im Oelbad auf 130—140° erwärmt. Es tritt lebhaftes Aufsieden ein und es destilliert etwas unverändertes Pinakon, etwas Wasser und Pinakolin, der Hauptsache nach aber β-γ-Dimethylerythren über. Durch gleichzeitiges Zutropfenlassen von Pinakon bleibt die Konzentration der Schwefelsäure konstant. Das β-γ-Dimethylerythren reinigt man durch fraktionierte Destillation. Statt Schwefelsäure kann man auch einige Kristalle Naphthalin-1 . 5-disulfosäure oder Methandisulfosäure usw. verwenden. S.

D. R.-Patent 253082 vom 12. II. 1910, Zus. z. D. R.-Patent 235311 vom 12. II. 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. **Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3).** Nach dem Patent 250086 wird 2,3-Dimethylbutadien in der Weise dargestellt, daß man Pinakon mit sauer reagierenden, neutralen Sulfaten destilliert. Es wurde nun gefunden, daß man auch die sauer reagierenden neutralen Salze von Sulfosäuren von Aminen vorteilhaft zu dieser Reaktion benutzen kann. Man braucht dabei nur ganz geringe Mengen eines solchen Salzes zu verwenden, da sie sich in heißem Pinakon lösen. Es werden z. B. 1000 Teile Pinakon mit 1 Teil naphthalinmonosulfosaurem Anilin versetzt und auf 130—140° erhitzt. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein und es destilliert Pinakon, Wasser, etwas Pinakolin, der Hauptmenge nach aber β-γ-Dimethylerythren über, das durch fraktionierte Destillation gereinigt wird. S.

Französisches Patent 442630. Ch.-Fr. Buffard. **Mehrfache Spinndüse zur Herstellung künstlicher Seide.** Zur Herstellung zusammengesetzter Fäden verwendet man bisher Spinnvorrichtungen, bei denen man mehrere Spinnöffnungen aus ausgezogenen Glasröhren auf einem gemeinsamen Rohre anordnet, oder man benutzt Metallkappen, deren Ende aus Platin ist und die nötige Anzahl Löcher enthält. Es ist nun schwer, in ein Platinblech so feine Löcher zu bohren, wie man sie braucht, die Löcher werden selten ganz gleichmäßig. Auch brechen die Bohrwerkzeuge leicht. Nach der vorliegenden Erfindung sucht man kapillare Glasröhrchen oder Röhrchen aus widerstandsfähigem Metall aus von dem Durchmesser, den man haben will, bringt sie in einer Form an und verbindet sie durch Zement oder ein anderes beim Erstarren sich ausdehnendes Bindemittel. Die so vereinigten Röhrchen halten den beim Spinnen wirkenden Druck ohne sich zu verschieben aus. Die Figuren 1 und 2 zeigen, wie die Kapillarröhrchen 2 in der Form 3 untergebracht werden, man kann sie geradlinig, rautenförmig oder im Kreise anordnen. Die Röhrchen sitzen in der Form in Vertiefungen 3 oder

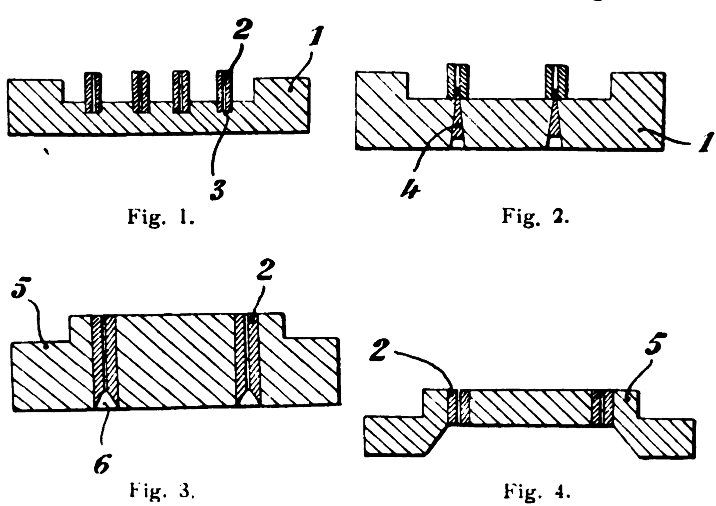


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.



auf geeigneten Haltern 4. Die Figuren 3 und 4 zeigen die eingegossenen Röhrchen. Die äußere Form der Röhrchen wird so gewählt, daß sie nach dem Eingießen gut festhalten, ihre innere Oeffnung entspricht der Form des zu erzeugenden Fadens. Man setzt z. B. eine runde Spinndüse in der Mitte aus dreieckigen und am Rande aus trapezförmigen Röhrchen zusammen. S.

Französisches Patent 442631. Ch.-Fr. Buffard. Spinndüse zur Herstellung künstlicher Seide. Die Erfindung bezieht sich auf eine Spinndüse mit mehreren Oeffnungen, die dadurch hergestellt wird, daß in einen Glaskern Metalldrähte in der Achse der Löcher eingebettet werden, die man zu erhalten wünscht, und daß man danach die Drähte durch Säure herauslöst. Da die Drähte von vornherein kalibriert sind, so erhält man billig und leicht Spinndüsen mit mehreren Löchern von gewünschtem Durchmesser. In Figur 1 bezeichnet 1 eine Form mit Löchern, in die man senkrecht

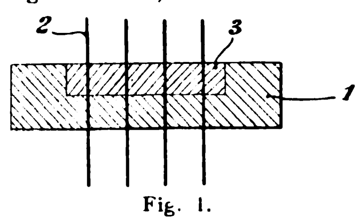


Fig. 1.

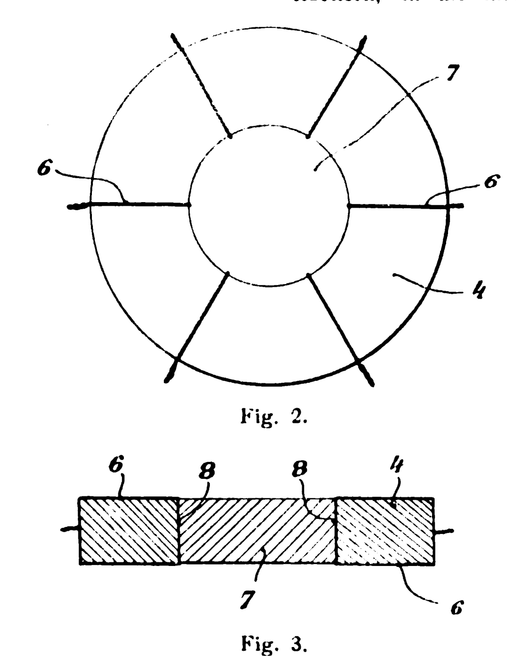


Fig. 2.

Fig. 3.

oder geneigt die Fäden 2 einspannt. Dann gießt man in die Höhlung 3 Glas, welches die Drähte umschließt. Nach dem Herausnehmen des Glaskerns aus der Form löst man die Drähte durch Säure heraus und hat dann an ihrer Stelle Kanäle von der gewünschten Dicke. Die Drähte können z. B. aus Kupfer sein, man kann sie elektrolytisch mit einem säurefesten Metall, z. B. Nickel oder Platin, überziehen, um sie widerstandsfähiger gegen Formveränderungen beim Einschmelzen zu machen. In diesem Falle bleibt nach dem Weglösen des Kupfers ein feines Röhrchen von Nickel oder Platin. In Figur 2 stellt 4 einen Ring aus Glas dar, der eine Oeffnung 7 hat. Er ist an mehreren Stellen von Drähten 6 umspannt, die sich im rechten Winkel darumlegen (Fig. 3). Man füllt den Hohlraum 7 mit Glas, sestzt dann das Ganze in eine Form und erhitzt in einem Ofen, bis die Glasteile 4 und 7 verschmolzen sind. Die Drähte bilden einen zur Ebene des Körpers senkrechten Teil 8, der von oben nach unten durchgeht. Man schleift dann den Körper oben und unten ab, bis die Enden der Teile 8 freiliegen, dann bearbeitet man mit Säure. Statt des Glases könnte man auch einen säurefesten Zement verwenden. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 242221 vom 11. IV. 1912. Vulcana. S. A. in Genf, Schweiz. Verfahren zum Ausbessern von Luftreifen oder dergl. mit Hilfe eines aus Paragummi, Guttapercha, Antimonzinnober und Karmin bestehenden Klebemittels. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird keine eigentliche vulkanisierende Lösung verwendet, da die Anwendung derartiger Lösungen stets schwierig ist. Man benutzt vielmehr zum Aufkleben des Flickens auf die verletzte Stelle eine Lösung, die aus Petroleumessenz besteht, in der man eine Masse aufgelöst hat, die aus einer Mischung von Paragummi, Guttapercha, Antimonzinnober und Karmin besteht. Bis jetzt hat man diese Masse direkt zum Verschmieren der Löcher in den zu reparierenden Teilen verwendet. Gemäß der vorliegenden Erfindung benutzt man sie indessen nur als Klebemittel, und zwar, wie erwähnt, in Essenz aufgelöst. Nachdem der Flicken aufgeklebt ist, bringt man die ausgebesserte Stelle zwischen zwei Platten, die auf eine Temperatur von höchstens 75 bis 80° C. erhitzt sind, und setzt die Stelle zwischen diesen Platten einem genügend hohen Druck aus. Wenn das auszubessernde Material noch verhältnismäßig neu und infolgedessen schmiegsam ist, so genügen hierzu 20 Minuten, während bei älterem und folglich hartem Material nur ungefähr 12 Minuten erforderlich sind. K.

D. R.-Patent Nr. 246038 vom 17. XII. 1910. Firma S. Diesser in Zürich-Wollishofen. Verfahren zur Herstellung von alkalibeständigen Schutzüberzügen, Imprägnierungen, Auskleidungen, Anstrichen. Es ist bekannt, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Schwefelammonium harzartige Produkte entstehen (Ann. de Chimie et de Physique, 7. Série 15, 3 [1898], S. 570/1). Beim Studium der sich hierbei abspielenden Vorgänge und entstehenden Reaktionsprodukte hat sich nun ergeben, daß letztere eine hochgradige Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Alkalien zeigen. So wirkt z. B. alkoholische Kalilauge kaum nennenswert selbst bei stundenlangem Kochen auf das Material ein. Diese Beobachtung war die Veranlassung, Versuche anzustellen, inwiefern sich die erwähnten Kondensationsprodukte praktisch verwerten lassen. Dabei wurde festgestellt, daß sie sich zur Herstellung von alkalibeständigen Ueberzügen elektrischer Leitungsdrähe, von Gefäßauskleidungen, zur Imprägnation von Holz, Faserstoffen und dergl. eignen. Hierbei kann das Kondensationsprodukt für sich allein oder in geeigneten Lösungsmitteln, wie Chloroform, Tetrachloräthan, Pentachloräthan, oder mit zweckentsprechenden Zusätzen verwendet werden. Beispiel: Man erwärmt das Kondensationsprodukt im Vakuum, bringt den zu überzieheuden Draht in die Masse und wickelt ihn nach einiger Zeit wieder aus der Imprägnierungsmasse heraus. Ebenso lassen sich z. B. Holzteile imprägnieren. K.

D. R.-Patent Nr. 247373 vom 28. VIII. 1910. Kaspar Winkler in Zürich. Verfahren zur Erzeugung von sehr rasch trocknenden Massen, welche sich zur Herstellung schützender und isolierender Ueberzüge und Imprägnierungen eignen. Das vorliegende Verfahren beruht auf einer durchgreifenden Einwirkung des Phenols auf die Fettstoffe. Das Phenol verändert trocknende und nicht trocknende Oele und Fette pflanzlichen wie tierischen Ursprungs dergestalt, daß sie ein hervorragendes Trockenvermögen erlangen bezw. daß ihr Trockenvermögen eine beträchtliche Steigerung erfährt, und daß sie nach dem Eintrocknen höchst elastische, glänzende, unschmelzbare zähe Massen bilden, die weder in der Kälte spröde noch in der Hitze klebrig werden, wasser- und gasdicht sind, gegen Säuren und Alkalien hohe Indifferenz aufweisen, allen organischen Lösungsmitteln, einschließlich Pyridin, widerstehen und eine sehr hohe Isolierfähigkeit gegenüber dem elektrischen Funken und Strome zeigen. Phenol liefert Produkte, die sich leicht handhaben und verarbeiten sowie dick auftragen lassen und getrocknet, namentlich als Metallüberzüge, sich durch besonders starken Glanz und hohe, politurartige Glätte auszeichnen, große Zähigkeit besitzen und, zum Imprägnieren verwendet, Geweben einen eigentümlich weichen sammetartigen Griff erteilen. Die Produkte sind je nach Umständen mehr oder weniger stark rot gefärbt. Die Massen eignen sich besonders zum Imprägnieren von Geweben, Papier, Pappe und dergl. Die Eigenschaft des Endproduktes hängt übrigens auch von der Art der verwendeten Ausgangsstoffe ab und wird außerdem erheblich durch die Arbeitsweise beeinflußt. Nach dem Zwecke, dem das Endprodukt dienen soll, und nach der Beschaffenheit der zu isolierenden, zu schützenden oder zu imprägnierenden Gegenstände richtet sich die Art des Erhitzens und die sonstige Behandlungsweise. Die Ausgangsstoffe eignen sich für das vorliegende Verfahren hauptsächlich trocknende Oele, vor allem das chinesische Holzöl, ferner Bankulnußöl, Saffloröl und ähnliche. Die Durchführung des Verfahrens geschieht im allgemeinen derart, daß man den Ausgangsstoff mit Phenol bis zur Honigkonsistenz, d. h. etwa 6 Stunden lang erhitzt. Um die Einwirkung zu fördern und unbehindert durch die fortschreitende Verdickung genügend weit treiben zu können, ist außerdem ein Zusatz von Verdünnungsmitteln angezeigt. Als solche können gewisse, zu ähnlichen Zwecken bereits bekannte organische Lösungsmittel benutzt werden, vorzugsweise Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl. Ferner kann man auch bekannte Trockenmittel zusetzen. Beim Erhitzen ist annähernd eine Temperatur von 30° C. erforderlich. Bis zur Erreichung der genannten Temperatur hat das Erhitzen sehr allmählich zu geschehen. K.

D. R.-Patent Nr. 247501 vom 7. IX. 1911. Janny Goepper und Dr.-Ing. Otto Geiger in Obertürkheim. Verfahren zur Darstellung zäher, fadenziehender, klebriger Massen aus Harzen oder harzartigen Produkten für die Asphaltindustrie usw. Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung einer zähen, fadenziehenden, klebrigen Masse, welche besonders zur Verwendung in der Asphaltindustrie, für Asphaltlacke usw. bestimmt ist, jedoch auch sonst auf den verschiedensten Industriegebieten mit Vorteil verwendet werden kann. So z. B. ist die Masse ihrer hautbildenden, elastischen Eigenschaft halber auch als Leinölersatz zu verwenden, sowie in der Wagenfettfabrikation als Stocköl und Bindeöl. Das neue Verfahren benutzt nur zwei Grundstoffe, nämlich ein geeignetes Harz bezw. harzartige Produkte und Schwefelsäure. Nach dem Schmelzen und nach dem Erhitzen der Schmelze auf etwa 200° wird dann Schwefelsäure zugesetzt. Nachdem die Reaktion schwächer geworden ist, läßt man die Schmelze auf etwa 80° abkühlen, worauf durch Zusatz einer geeigneten Menge Natronlauge die überschüssige Säure entfernt wird. Das neue Verfahren zeichnet sich den bekannten Verfahren gegenüber somit nicht nur durch eine wesentliche Verminderung der Grundstoffe aus, sondern es hat insbesondere den Vorzug, daß es in erheblich kürzerer Zeit durchgeführt werden kann. Als Rohstoffe kommen hauptsäch-



lich Fichtenharz (Kolophonium) und Abfallpech in Frage, doch eignen sich alle Harze zur Verwendung, welche Abietinsäure enthalten. K.

D. R.-Patent Nr. 247956 vom 23. XI. 1910. George Arthur La Vallée in Marietta, Ohio, V. St. A. Verfahren zum Abdichten undicht gewordener, von heißen Flüssigkeiten durchströmter metallischer Rohrleitungen. Unionspriorität vom 24. XI. 1909. Man setzt den in den Rohren zirkulierenden Flüssigkeiten eine Mischung von Stoffen zu, die aus einem trocknendes Oel enthaltenden Pflanzensameu, einem emulgierend wirkenden alkalischen Stoff und einem Bindemittel besteht. Zweckmäßig besteht die Mischung aus 75 Gewichtsteilen Leinsamen, 5 Gewichtsteilen Natriumborat und 15 Gewichtsteilen Dextrin. Zu dieser Mischung kann man zur Erhöhung der Klebefähigkeit noch 4 Teile Zucker und 1 Teil eines geeigneten Farbstoffes, beispielsweise einer Anilinfarbe, zufügen. Indessen können diese beiden letzten Stoffe auch fehlen, ohne die Wirkung der Mischung herabzusetzen. Die angegebenen Stoffe werden innig miteinander gemischt, in Pulverform gebracht und dann der in den Rohren kreisenden Flüssigkeit zugesetzt. Das Pulver mischt sich mit der Flüssigkeit, die es teilweise auflöst und teilweise in Suspension hält. Beim Undichtwerden der Rohre an irgendeiner Stelle bildet die Mischung daselbst einen elastischen und widerstandsfähigen Niederschlag. In dem Maße, wie die Flüssigkeit durch die undichte Stelle entweicht, vermehrt sich der Niederschlag derart, daß das Entweichen von Flüssigkeit schließlich vollständig aufhört. K.

D. R.-Patent Nr. 248292 vom 11. XII. 1910. Herbert Friedmann in Berlin-Wilmersdorf. Verfahren zur Herstellung von rosthindernden Anstrichmassen aus Chromaten. Zu diesem Zwecke werden die Chromate mit trocknenden Oelen erhitzt, je nach Bedarf durch weiteren Oel-, Terpentin- oder sonstigen Zusatz von Verdünnungsmitteln verdünnt und dann den aus Leinöl oder Teer, Asphalt und anderen Materialien bestehenden Anstrichen zugesetzt. Die Chromate gehen beim Erhitzen mit den trocknenden Oelen in Produkte über, welche den durch das sonst übliche Zusammenreiben von Chromaten und trocknenden Oelen erhaltenen Anstrichsfarben in der rosthindernden Wirkung überlegen sind. K.

D. R.-Patent Nr. 250421 vom 13. IV. 1910. Christian Maßmann in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Kollodiumwollen. Den Gegenstand des Patents bildet ein Verfahren zur Herstellung von Nitrozelluloselösungen, und zwar insbesondere von Lösungen, die als Bindemittel für Druckfarben sowie zur Fabrikation künstlicher Seide geeignet sind. Die Lösungsmittelkombination besteht aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol, am besten zu gleichen Teilen. Lösungen von 8 Prozent Nitrozellulosegehalt stellen einen dicken Sirup dar, 15prozentige Lösungen sind bereits spachtelfähig. Für die Herstellung von Lösungen, die als Bindemittel für Druckfarben und Druckbronzen, beispielsweise im Tapetendruck, dienen sollen, wird Benzol vorteilhaft durch die höheren Fraktionen der Teeröle ersetzt, beispielsweise durch die Xylole. Die so hergestellten Lösungen der Nitrozellulose hinterlassen dieselbe in außerordentlich homogener, zäher Schicht, die einen hervorragenden seidenartigen Glanz und absolute Wasserdichtigkeit besitzt. Als Bindemittel für Druckfarben und Druckbronzen ersetzt eine derartige Lösung vollkommen die leim- und fetthaltigen Bindemittel. Als Lack bietet sie einen vollkommenen Ersatz für Zaponlack, dem gegenüber sie den Vorzug der geringeren Gesundheitsschädlichkeit infolge der Abwesenheit von Amylazetat und Amylalkohol hat. Den Aetheralkollösungen gegenüber besteht der Vorzug, daß die zurückbleibende Schicht auf Flächen, insbesondere auf Papier, viel besser haftende Ueberzüge darstellt, ferner, daß sie wesentlich viskoser ist. Zudem kostet die Herstellung der Lösung ungefähr die Hälfte, da der Aetherpreis zur Zeit etwa das Vierfache des Benzolpreises beträgt. K.

D. R.-Patent Nr. 252720 vom 7. VI. 1911. George Herbert Price in Queenstown, Südafrika. Kitt zum selbsttätigen Verschließen von Durchlochungen in Luftreifen. Zu genanntem Zwecke wird in den inneren Schlauch des Luftreifens ein Präparat eingeführt, welches der Erfindung gemäß aus der Milch oder, dem Saft zur Herstellung des Gummielastikums oder Kautschuks dient und einer Substanz, beispielsweise Glyzerin oder Ammoniak, welches in bekannter Weise das Gerinnen des Pflanzenmilchsaftes verhindert, sowie einem Konservierungsmittel, beispielsweise Formalin, hergestellt wird. Ein der Erfindung gemäß hergestelltes Präparat, welches für den in Frage kommenden Zweck besonders gut eignet, wird unter Vermischung der genannten Milch oder des erwähnten Saftes mit Glyzerin und Formalin etwa im folgenden Verhältnis zusammengestellt: Zu 1 Liter des genannten Saftes setzt man so viel Glyzerin oder Ammoniak, daß die Gerinnung verhindert wird und einige Tropfen Formalin hinzu. Die Herstellung des Präparats wird in der Weise vorgenommen, daß das Glyzerin mit dem genannten Saft, sobald er aus der Pflanze abgezapft wird, gründlich durchmischt wird, worauf man dieser Mischung das Formalin nach etwa 8 Tagen zusetzt. Es könnte natürlich auch das Formalin dem Klebstoffsaft zur selben Zeit zugesetzt werden, in welcher man ihm das Glyzerin beigibt. Ein besseres Resultat erzielt man jedoch, indem man zunächst das Glyzerin in den Saft einführt und beide Stoffe gründlich durchmischt, bevor das Formalin zugesetzt wird. Wenn an Stelle des Glyzerins Ammoniak zur Verwendung gelangt, so gestaltet man das Mischungsverhältnis der verschiedenen Bestandteile wie folgt: Mit 100 Teilen des genannten Klebstoffsaftes werden 3 Teile Ammoniak und 2 Tropfen Formalin für jeden in der Mischung vorhandenen Liter der Klebstoffmilch zur Vermischung gebracht. Die geringste Menge des so hergestellten Präparats, welches für die Reparatur eines Luftschlauchs, der etwa 2 m lang ist und einen Durchmesser von 5 cm aufweist, erfordern wird, hat etwa 3 Eßlöffel zu betragen. Dasselbe Verhältnis ist bei Schläuchen von anderer Größe als der vorerwähnten aufrechtzuerhalten. K.

D. R.-Patent Nr. 253377 vom 19. VII. 11. Albin Baer in Potsdam. Verfahren zur Herstellung für beliebige Verwendungszwecke brauchbarer plastischer Massen. Durch das beanspruchte Verfahren wird es auf eine einfache Weise möglich, Asphalt und Harze, die in nicht zu flüchtigen Lösungsmitteln, wie z. B. Petroleum, Terpentinöl o. dgl. gelöst sind, mit Füll- und Vulkanisierungsmitteln zu durchaus homogenen Massen zu vereinigen. Es geschieht dies durch Verschmelzen der erwähnten Einzelbestandteile mit Natronsilikat bei Gegenwart von Kalzium- oder Magnesiumverbindungen. Am zweckmäßigsten verwendet man Kalk, der an der Luft zerfallen ist. Beispiel: 1000 g Asphalt werden unter Erwärmen in 600 bis 900 g Petroleum gelöst und in die Lösung 300 g Kalk, 120 g Schwefelblei oder 120 g Schwefelantimon unter Erwärmen auf 80 bis 100° eingeschlemmt; die Mischung wird sodann mit 80 g Natronsilikat innig vermischt und aufgekocht. Vorher kann man, je nach dem Grade der gewünschten Geschmeidigkeit der plastischen Massen, Füllmittel, wie Talkum, Schwerspat, Quarzmehl u. dgl., Elaterit, Oele, Teer, Farben, Erhärtungsmittel und dgl. zusetzen. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, der Masse auch noch Holzmehl, Korkmehl, Papiermasse o. dgl. zuzusetzen. Die Masse kann auf Kautschuk, Guttapercha oder Ledererersatz, auf Linoleum, Fußboden- und Dachbelag usw. verarbeitet werden. Nach Zusatz geigneter Verdünnungsmittel kann die Masse auch zum Imprägnieren von Holz, Pappe u. dgl. verwendet werden. K.

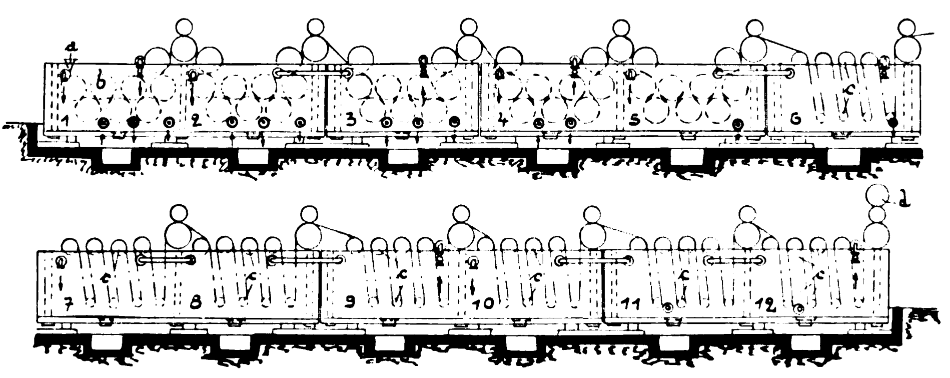
Britisches Patent Nr. 1976/1912. Henry Debauge in Paris. Verfahren zur Reinigung von Natur- oder Altkautschuk und anderen in Kohlenwasserstoffen löslichen Stoffen. Man unterwirft eine Lösung des zu reinigenden Stoffes der Dialyse durch eine Membran aus vulkanisiertem Kautschuk, Papier, Pergament usw. K.

Britisches Patent Nr. 11544/1911. Société Internationale Asia Caoutchouc (Société Anonyme) in Paris. Verfahren zur Befreiung von Kautschuk oder ähnlichen Substanzen von dem Begleitharz. Man behandelt den Kautschuk in einer Knetmaschine mit Schwefelkohlenstoff und Azeton systematisch. Das gesamte Harz geht dann in Lösung. K.

Britisches Patent Nr. 18041/1911. William Powell in London. Verfahren zum Reifmachen und Härten von Bauholz. Man taucht das Holz in eine Zuckerlösung von etwa 140° F., erhitzt dann höher, hält die Lösung auf eine Zeitlang nahe ihrem Siedepunkt, kühlt dann wieder auf etwa 140° F. ab, nimmt das Holz heraus und trocknet es. K.

Britisches Patent Nr. 18191/1911. Jakoub Aktschourin in Aktschurin-Tupik-Station an der Moskau-Kasan-Bahn. Verfahren zur Herstellung von Holzbrei und Halbzeug aus harzhaltigen Hölzern. Das Holz wird in zerkleinertem Zustande bei geeignetem Druck der Einwirkung einer verdünnten Alkalilösung bei niederer Temperatur unterworfen, dann die Harzlösung abgepreßt, worauf man die Alkalibehandlung bei erhöhterer Temperatur und Druck wiederholt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 54483. Dr. Edwin Brandenberger in Thaon-les-vosges. Vorrichtung zur Herstellung endloser Zellulosefilms aus Viskoselösungen. Die Vorrichtung besteht aus einer Reihe von Trögen, welche der Film hintereinander durchlaufen muß. Der Trog 1 ist mit einer wässerigen, konzentrierten Lösung von Ammoniumsulfat gefüllt, die Tröge 2 und 3 enthalten eine wässerige Lösung von Seesalz, Tröge 4, 5 und 6 eine Mineralsäure, Tröge 7, 8, 9 und 10 kaltes Wasser und Tröge 11 und 12 heißes Wasser. Die Viskose tritt aus einem



Trichter 5 in den ersten Trog, in dem eine Anzahl von Führungswalzen b vorgesehen ist, die derart angeordnet sind, daß der Film gut gestützt und auf beiden Seiten mit den Bädern in Berührung gebracht wird. Die gleiche Walzenanordnung ist in den Trögen 2, 3, 4 und 5 vorhanden. Da der Film nach Passieren der ersten fünf Bäder genügend widerstandsfähig ist, so daß er nicht mehr seiner ganzen Länge nach unterstützt werden muß, sind in den folgenden Trögen nur oben und unten Leitwalzen c angeordnet. Der aus Bad 12 austretende Film wird auf Walze d aufgewickelt. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 55514. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen aus Azetylzellulose. Azetylzellulose wird mit dieselbe lösenden, in zur Lösung unzureichenden, in der Masse verbleibenden, nicht verdunstenden Kampferersatzmitteln eventuell unter Druck und Erwärmung bei Gegenwart von nur für die Durchfeuchtung der Azetylzellulose genügenden Mengen Flüssigkeiten behandelt, welche die Zusätze lösen, die Azetate aber ungelöst lassen, gegebenenfalls unter Hinzufügung von die Azetylzellulose lösenden Flüssigkeiten. K.

Oestereichisches Patent Nr. 55519. Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteine-Maatschappy in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kohlehydraten und Alkalialbuminaten. Die Albuminate werden mit einem Kohlehydrat, wie Stärke oder Zellulosehydrat, in Gegenwart von Alkali mit oder ohne Anwendung von Füllmaterial so lange geknetet, bis eine feste, zähe Masse entstanden ist, worauf diese Masse getrocknet und unter starkem Druck in Formen gepreßt wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55527. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren, um Schichten, Massen oder Fäden aus Zellulose bezw. ihren Derivaten geschmeidig und elastisch zu machen. Man setzt die in Wasser unlöslichen, in Lösungsmitteln für Fette oder Fettsäuren löslichen, in den Ammonium- oder Alkaliverbindungen der Fettsulfosäuren (z. B. Türkischrotöle, Türkonöle) enthaltenen Fettsäuren (oder Polysäuren) oder Fettsäuregemisch zu der Zellulose oder ihren Derivaten (Nitrozellulose, Azetylzellulose, Viskose) vor deren Verarbeitung zu. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55651. Hans Peter Rasmussen in Dunedin (Neu-Seeland). Verfahren zur Herstellung einer für Isolierzwecke geeigneten Masse. Einem Gemisch von Füllstoffen, Schwefel und Schellack wird eine kleine Menge elastisches Erdharz (Elaterit) beigemischt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55654. Georg Meyer in Schöneberg-Berlin. Verfahren zur Herstellung eines harten Materiales aus Azetylzellulose. Die essigäther- oder azetonähnliche Azetylzellulose wird unter Zusatz von nichtlösenden Flüssigkeiten mit an sich zur Lösung der Azetylzellulose nicht hinreichenden Mengen von die Azetylzellulose im Ueberschuß lösenden organischen Kampferersatzmitteln mechanisch unter Zuführung oder Erzeugung von Wärme verknetet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55777. Georg Luigi Pauer in Wien. Vulkanisierapparat. Ein Dampfkessel ruht auf einem von einem Ständer getragenen Herd. Die obere Fläche des zylindrischenKessels bildet einen runden ebenen Arbeitstisch, in dessen Achse eine vom Kesselboden nach aufwärts reichende mit der Kesseldecke fest verbundene Säule angeordnet ist. Diese trägt eine Anzahl drehbarer Konsole mit mehreren Schraubenmuttern zur Aufnahme einer gegen die Kesseldecke gerichteten Druckschraube, durch welche der zu vulkanisierende Gegenstand gegen die Kesseldecke gepreßt werden kann. Der Apparat bietet den Vorteil, daß die runde Kesseldecke einen von allen Seiten gut zugänglichen Arbeitstisch bildet, dessen Ueberbauten die seitliche Zugänglichkeit des Kessels nicht beeinträchtigen. H.

Französisches Patent Nr. 443133. C. A. Müller und D. Wolf. Verfahren zur Behandlung und Verwertung pflanzlicher Fasern. Das Verfahren bezieht sich auf die Benutzung der Hopfenfaser zur Erzeugung künstlicher Fäden. Die gereinigte Bastfaser wird gebleicht, gewaschen und mit Chlorzink gekocht, bis eine homogene, gelatinöse Masse entsteht. Es zeigen sich dann weiße Fäden, klar wie Kristall und die Masse kann nun direkt in bekannter Weise versponnen werden. Das Auflösen soll beträchtlich weniger Zeit erfordern als die bekannten Verfahren, auch soll die Faser sich ohne Rückstand lösen. Ferner kann unter Mitverwendung von Chlorkalzium gearbeitet werden, welches z. B. der in dem Spinngefäß befindlichen Masse kurz vor dem Verspinnen zugesetzt wird. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Rheinische Kunstseidefabrik, A.-G. in Aachen verwendet in dem am 30. September 1911 abgeschlossenen Geschäftsjahr 770417 Mk. (i. V. 28091) zu Abschreibungen, darunter 713456 (0) Mk. auf Patente. Es ergibt sich ein neuer Verlust von 797326 Mk. (54562 Mk.) um den die Unterbilanz auf 953214 Mk. steigt. Nach Verrechnung von 1 Mill. Mk. zur Verfügung gestellter Aktien bleiben 46786 Mk., die einer Rücklage überwiesen werden. Bei 1,25 Mill. Mk. Kapital figuriert das Patentkonto noch mit 284392 Mk. Unter den Aktiven erscheinen weitere 792000 Mk. zur Verfügung gestellte Aktien. Zu den Gründern gehörte der A. Schaffhausensche Bankverein. Die ganze Einnahme des Jahres beträgt 1230 Mk. und entstammt der Zinsenrechnung, während Unkosten 28175 Mk. und ordentliche Abschreibungen 56960 Mk. erforderten. Außerdem wurde aus dem Vorjahre eine Unterbilanz von 155852 Mk. herübergenommen. Dagegen steht durch der Aktiengesellschaft zurückgegebene eigene Aktien ein Buchgewinn von 1 Mill. Mk. zur Verfügung, der es ermöglicht, die Unterbilanz zu tilgen, 713456 Mk. auf bisher mit rund 1 Mill. Mk. bewerteten Patente abzuschreiben und 46786 Mk. als Rücklage beiseite zu stellen. Von dem auf 1¼ Mill. Mk. reduzierten Aktienkapital erscheinen 792000 Mk. auf der Aktivseite der Bilanz als eigener Besitz.

A.-G. Hanauer Kunstseidefabrik zu Groß-Auheim. In einer Gläubigerversammlung gab die Verwaltung der Kunstseidefabrik bekannt, daß von den zur Sanierung als erforderlich bezeichneten 750000 Mk. Vorzugsaktien bis jetzt 500000 Mk. gezeichnet seien. Die weiteren 250000 Mk. hoffe man auch noch unterzubringen. Der Fehlbetrag beläuft sich bis jetzt auf 770000 Mk. Der Betrieb sei vollständig stillgelegt worden. Der Gläubiger-Ausschuß berichtet, daß der Aufsichtsrat den Gläubigern 50 Prozent bar, den Rest in Genußscheinen geboten habe, unter der Voraussetzung, daß er Vorzugsaktien in der Höhe von 750000 Mark unterbringe. Die Gläubiger waren sich einig, falls ein annehmbares Gebot des Aufsichtsrats komme, den Konkurs zu vermeiden. Sie verurteilen scharf die Art der Geschäftsführung der früheren Leitung, die es ermöglicht habe, daß ein derartig großer Verlust eintreten konnte. Es wurde folgender Beschluß gefaßt: Der Aufsichtsrat hat sich bis zum 20. Dez. ds. Js. zu erklären, daß er solidarisch und selbstschuldnerisch die Bürgschaft dafür übernehme, daß, wenn bis zum 10. Januar 1913 mindestens 700000 Mk. Vorzugsaktien gezeichnet seien, die Gläubiger dann am 1. Februar 1913 50 Proz. in bar, 25 Proz. in voll bezahlt geltende Vorzugsaktien und 25 Proz. in Genußscheinen gegen Verzicht ihrer Forderungen erhalten.

Eine Fabrik für künstliche Seide wird in Myszkow, Kreis Bendzin, durch eine belgische Gesellschaft mit drei Millionen Rubel Aktienkapital errichtet. Bisher besteht eine solche Fabrik in Tomasow, eine zweite ist bei Sochaczew im Bau.

A. Hagedorn & Co., Zelluloid- und Korkwarenfabrik, A.-G., Osnabrück. Der Abschluß für 1911/12 hat nach Abschreibungen von 113099 Mk. (i. V. 103140 Mk.) einschließlich 27545 Mk. (18498 Mark) Vortrag einen Reingewinn von 190015 (164686 Mk.) ergeben, aus dem wieder 10 pCt. Dividende verteilt und 35821 Mk. (27545 Mark) vorgetragen werden sollen. Die Reserven sollen diesmal 40000 Mk. gegen 23000 Mk. i. V. zurückgestellt und für Tantiemen 14195 Mk. (14142 Mk.) verwendet werden.

Kunstseide in Frankreich. Infolge einer Interpellation von Vertretern der Rohseidenzüchter in der französischen Abgeordnetenkammer werden die Ministerien der Landwirtschaft und des Handels gemeinsam die erforderlichen Maßnahmen treffen, um auf Grund schon bestehender aber bisher nicht zur Anwendung gekommener Gesetzesbestimmungen die mißbräuchliche Verwendung des Wortes „Kunstseide" zu verbieten. Die Gerichtsbehörden sollen ferner dafür sorgen, daß alle Artikel, die Kunstseide enthalten, beim Verkauf auch als solche bezeichnet werden. — Frankreich ist das erste Land, das von staatswegen Maßnahmen zum Schutz der natürlichen Seide gegen den angeblich „unlauteren Wettbewerb" des chemischen Fadens zu ergreifen gedenkt.

Kunstglas G. m. b. H. Zur Ausnützung des Verfahrens von Prof. Dr. J. Traube (D. R. P. 173592) wurde in Berlin eine Gesellschaft mit einem Stammkapital von Mk. 20000 gegründet. Geschäftsführer sind R. Ollendorff und P. Raphael.

Technische Notizen.

Gaufrage. (Von Hans Held.) Das dem Französischen entstammende Wort „Gaufrage" hat sich in Deutschland so eingebürgert, daß es den guten deutschen Ausdruck „Pressung" oder „Prägung" fast ganz verdrängt hat. Im allgemeinen versteht man unter Gaufrage das Einpressen von Mustern aller Art in beliebige Stoffe mittels einer gravierten Metallwalze und einer Gegenwalze, die elastisch sein muß, sobald weiche dünne Stoffe gaufriert werden sollen. Nur bei dicken, harten Stoffen, z. B. Karton, Leder, Holz, werden auch Metallgegenwalzen verwendet. Die zu gaufrierende Ware wird zwischen den in einem Gestell lagernden und unter dem durch eine besondere Vorrichtung bewirkten Druck sich drehenden Walzen hindurchgeführt und erhält so das auf der Metallwalze gravierte Muster.

Damit wäre nun in kurzen Zügen die Gaufrage erklärt, ohne daß an Hand dieser Erklärung nun Jeder alles Vorkommende gaufrieren könnte, denn die Gaufrage gehört nicht zu den alltäglichen, von jedem Fabrikarbeiter verstandenen Arbeiten. Man kann sie, mit Erfolg ausgeübt und in allen Einzelheiten begriffen, eine Kunst nennen und mit noch größerer Berechtigung von einer Gaufragekunst als von einer Buchdruckerkunst sprechen. Es gehört Ueberlegung und Kunstfertigkeit dazu, jeden Tag neue Schwierigkeiten zu überwinden, neue Rätsel und Probleme zu lösen, dem jeweils herrschenden, durch die Mode unerbittlich vorgeschriebenen Geschmack und dem Willen des

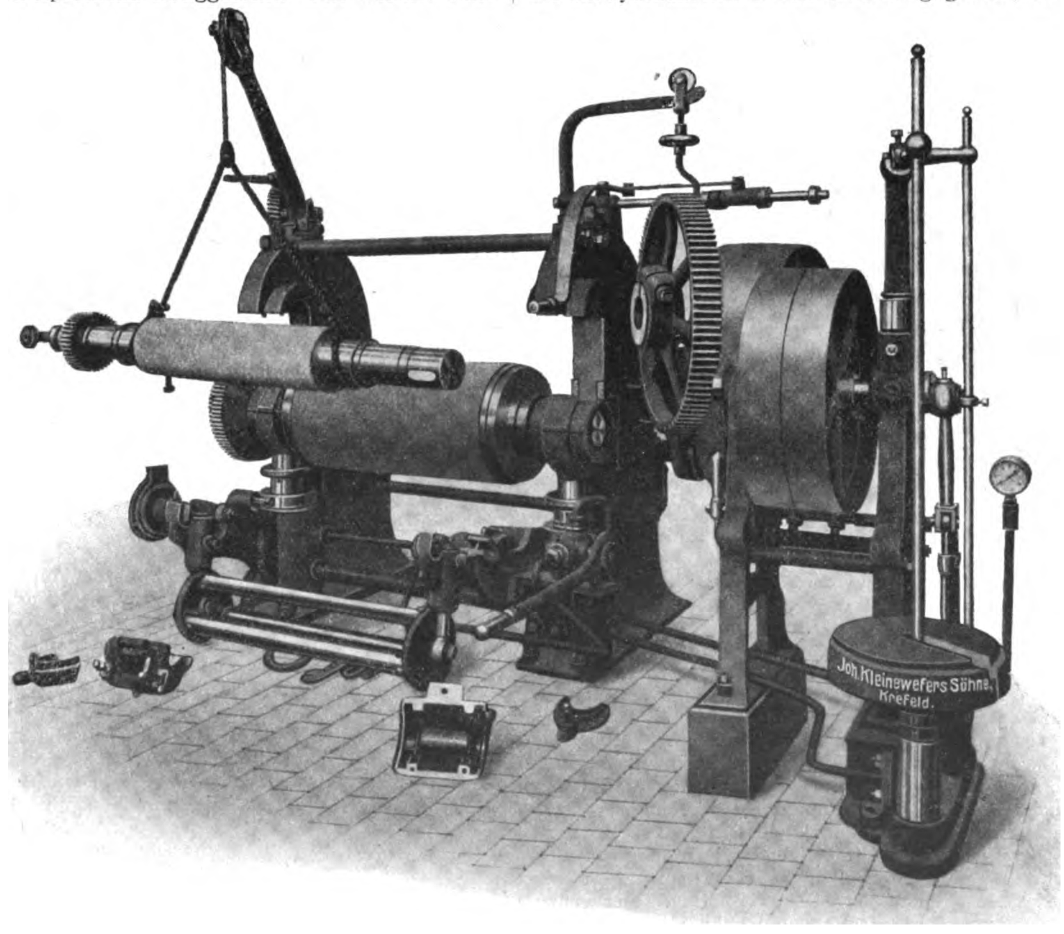
Käufers gerecht zu werden. Alle diese Schwierigkeiten werden überwunden, die Rätsel und Probleme werden gelöst und zwar bis in die kleinsten Details! Aber nicht allein der Gaufreur, sondern eine ganze Reihe Künstler arbeiten an der Lösung der gestellten Aufgabe.

Ich hatte wiederholt Gelegenheit, die Ausarbeitung von Projekten und die Lösung schwieriger Aufgaben mit eigenen Augen zu verfolgen, so daß ich kurz den Vorgang des Gaufrierens eines für diese Zeitschrift geeigneten Stoffes darlegen will. Es handelt sich einmal um ein Kunstledermuster für Portefeuillezwecke und ein anderesmal um ein tapetenartiges Dessin. Beim Ledermuster sieht der Kunstlederfabrikant zu, sich eine gegerbte Haut zu verschaffen mit einer ihm zusagenden Narbung; er findet unter 50 Häuten vielleicht ein Exemplar, das für ihn in Frage kommt. Diese Haut übergibt er dem Walzenfabrikanten, falls dieser ihm nicht Muster mit der gewünschten Narbung unterbreiten kann. Der Walzenfabrikant geht nun daran, die Narbung der übergebenen Haut zu imitieren. Diese Imitation gelingt nun der Firma Joh. Kleinewefers Söhne in Krefeld nach einem besonderen Verfahren so vorzüglich, daß man die Imitation von der Natur kaum zu unterscheiden vermag. Die Anfertigung einer solchen Imitation dauert monatelang und bei manchen Mustern nimmt die Fertigstellung 4—6—8 Monate in Anspruch. Dann aber steht die Arbeit in Bezug auf feine, künstlerische Ausführung unerreicht da! Ehe jedoch das Muster auf die zum Gaufrieren dienende Walze gebracht wird, fertigt man zunächst eine in kleineren Dimensionen gehaltene Versuchswalze zum Ausführen von Probeprägungen an, die dazu dienen, alle in der Gravur vielleicht noch vorhandenen Fehler zwecks Beseitigung erkennen zu lassen, damit die Gravur der Hauptwalze einwandfrei wird. Bis zu dem Augenblick, wo die Gravur endgültig als gut erklärt wird, haben also schon eine ganze Reihe hervorragender Fachleute zum guten Gelingen zusammengewirkt.

Anders und umständlicher ist das Zustandebringen eines tapetenartigen Musters. Zunächst steht man vor der Frage: welcher Art soll das Muster werden? Soll es kreisförmig, quadratisch werden, oder soll eine geometrische Figur als Grundgedanke dienen. Ist ein Blumen- oder ein Phantasiemuster vorzuziehen? Bevor diese Frage entschieden ist, kann nichts unternommen werden. Sobald man sich aber darüber klar ist, tritt der Zeichenkünstler in Tätigkeit. Dieser entwirft nach der gegebenen Richtschnur zehn und mehr Zeichnungen, aus denen dann eine zur Ausführung gewählt wird. Die Arbeit geht aber nicht so schnell von statten, denn auch hierbei muß genau wie beim Ledermuster zuerst eine Probegravur hergestellt werden, wobei unter Berücksichtigung der Eigenart des zu gaufrierenden Stoffes, die Schärfe, Wölbungen und Tiefe der Gravur erprobt werden müssen. Nach mannigfachen Versuchen wird die Probegravur für gut erklärt und die Arbeitswalze entsprechend fertiggestellt. Mit welcher staunenswerten Genauigkeit diese Gravuren, sowohl Lederimitationen als auch Tapeten- und Phantasiemuster hergestellt wurden, hatte ich hinreichend Gelegenheit, bei Joh. Kleinewefers Söhne zu beobachten. Nachdem die nach dieser besonderen Methode gravierten Walzen fertig sind, ist die Grundlage für eine gute Gaufrage vorhanden.

Aber ebenso wie ein schönes Auto mit einem schlechten Motor nicht viel zuwege bringt, ebenso genügt auch eine Walze nicht, wenn die Maschine und die Gegenwalze nicht zweckentsprechend sind. Die Gaufriermaschine für Kunstleder hat im Laufe der Zeit viele Umänderungen und Verbesserungen erfahren. Das alte bekannte Modell mit Schraubendruck, zwei Papierwalzen und der dazwischen gelagerten Stahlspindel mit aufgeschobener Kupfer- oder Messinghülse entspricht längst nicht mehr den Anforderungen, die an eine moderne Gaufriermaschine gestellt werden. Der Vorteil des Dreiwalzensystems besteht darin, daß die gravierten Walzen von kleinerem Durchmesser sein können, weil durch die obere und untere Papierwalze das Durchbiegen der gravierten Walze verhindert wird. Dieser einzige Vorteil wiegt aber die diesem System anhaftenden Nachteile in keiner Weise auf. Nachteile sind namentlich: 1. Der durch den kleinen Durchmesser der Walze bedingte schnelle Verschleiß der Gravur. 2. Die obere Papierwalze wirkt stets während des Arbeitens auf die Gravur und beschleunigt deren Verschleiß durch die beständige Reibung. 3. Verliert die obere Papierwalze während des Arbeitens stets kleine Partikelchen ihres Materials, die durch die gravierte Walze auf den zu gaufrierenden Stoff übertragen werden und diesem ein graues Aussehen geben können. 4. Die obere Papierwalze muß, da sie dem Verschleiß ebenso unterworfen ist, wie die untere, eigentliche Preßwalze, ebenfalls von Zeit zu Zeit erneuert werden und verursacht so höchst unnütze Kosten. 5. Die auf dem Stahldorn aufgeschobene gravierte Hülse ist leicht Verschiebungen, in seitlicher Richtung sowohl wie in der Richtung des Umfanges, unterworfen. Dadurch leidet naturgemäß das Negativ der Papierwalze, das bekanntlich stets voll ausgeprägt sein soll. 6. Das Aus- und Einlegen der Walzen bei dreiwalzigem Kalander ist viel schwieriger und umständlicher als bei zweiwalzigem Kalander.

Der alten dreiwalzigen Maschine haften noch eine ganze Reihe Mängel an, die hier aufzuzählen zu weit führen würde. Ich gehe nunmehr dazu über, eine wirklich moderne Kunstleder-Gaufriermaschine zu beschreiben, welche in der ganzen Welt rühmlichst bekannt ist und überall Anerkennung gefunden hat. Diese Gaufriermaschine wird von der Firma Joh. Kleinewefers Söhne in Krefeld-N. in zwei Ausführungen gebaut. Die beiden Modelle unterscheiden sich dadurch von einander, daß bei dem einen der Druck durch Hebelbelastung erfolgt und bei dem andern hydraulisch ausgeübt wird. Die Maschine mit Hebelbelastung wird weniger als die mit hydraulischer Druckvorrichtung gebaut, so daß ich auf deren



Neuer Gaufrier-Kalander für hydraulischen Druck.

Einzelheit nicht weiter einzugehen brauche, weil sie im allgemeinen auch so gebaut ist, wie die mit der hydraulischen Druckvorrichtung. Nur möchte ich ausdrücklich hervorheben, daß mit beiden Maschinen gleich gute Resultate erzielt werden. Lediglich ist die Bedienung der Hebelmaschine etwas umständlicher und zeitraubender, auch ist sie weniger leicht kontrollierbar, besonders wenn man mit sehr starkem Druck arbeitet, wie ihn manche Artikel der heutigen Lederimitationen verlangen. In solchen Fällen ist der hydraulische Kalander entschieden vorzuziehen. — Der hydraulische Kalander für Kunstledergaufrage wird als Zweiwalzen-Kalander gebaut, oben eine gravierte Stahlwalze, darunter eine Papier- oder wenn gewünscht, eine Baumwollwalze. Diese beiden Walzen sind so dimensioniert, daß sie selbst beim stärksten bei diesem Kalander zulässigen Druck nicht die geringste Durchbiegung zeigen und auch ihr richtiges Rapportverhältnis nicht verlieren. Das heißt. das einmal auf der Papierwalze erzeugte Negativ der Stahlwalze bleibt bestehen, dazu tragen aber sehr viel die sogenannten Rapporträder bei, die den Umfängen der beiden Walzen richtig angepaßt und mit genau gefrästen Zähnen versehen sind, die, um ein Abschleißen zu vermeiden, gehärtet sind. Um Zahnstreifenbildungen auf der Papierwalze und demzufolge auch auf der zu gaufrierenden Ware zu vermeiden, werden die Zahnräder mit versetzten Zähnen ausgeführt. Die beiden Walzen lagern in zwei aus Hohlguß äußerst kräftig hergestellten Ständern. Die oberen Lager sind fest und unbeweglich in den Ständern, wohingegen die unteren Lager beweglich sind, dergestalt, daß die Papierwalze sich je nach der Wirkung des druckgebenden Akkumulators heben oder senken kann. Wie gerade angedeutet, wird der Druck durch einen Akkumulator gegeben. Diesem, aus einem Stahlzylinder mit Kolben und aufgelegten Gewichten sowie Bassin und Führungen bestehend, wird das Wasser durch eine mit der Gaufriermaschine verbundene, automatisch arbeitende Pumpe zugeführt, so daß er stets geladen ist. Auf oder an einem an geeigneter Stelle angebrachten Manometer kann der Druck abgelesen und durch Wegnehmen, resp. Hinzufügen von Gewichtsplatten verringert resp. vergrößert werden. Durch Preßrohre ist der Akkumulator mit den beiden (hydraulisch) unter den Papierwalzenlagern befindlichen Druckzylindern verbunden. — Ein in die Leitung eingeschalteter Hahn mit Handhebel dient zum Regulieren des Wasserzuflusses zu den beiden Zylindern, so daß durch Drehung des Hebels das Wasser in die Zylinder strömt, die Kolben mit den Lagern hebt und die Papierwalze augenblicklich gegen die Stahlwalze preßt. Durch Drehung des Hebels in umgekehrter Richtung entleeren sich die Zylinder und die Papiermasse senkt sich sofort.

Hier liegt ein großer Vorteil gegenüber der Hebelbelastung, da sich ohne persönliche Kraftaufwendung ein augenblickliches Auseinandergehen resp. ein sofortiges Zusammenpressen der Walzen bewirken läßt. Die Lagerung der Walzen im Ständer ist so eingerichtet, daß jede Walze bequem ein- und ausgelegt werden kann, ohne daß man außer den Lagerdeckeln irgendwas von der Maschine zu entfernen braucht. Bei alten Systemen ist eine vollständige Demontierung der Maschine nötig, wenn die Papier- oder Stahlwalze gewechselt werden soll. Bei dem Kleineweferschen Kalander sind derartige zeitraubende Arbeiten unnötig. Auch werden die Leitstangen, durch die die Ware eingeführt wird, nicht abgenommen, sondern einfach herumgeklappt, dem Boden zu. Dadurch wird die ganze Maschine am Einlaß frei. Das Antriebsrad hat eine gesprengte Nabe, ist mittels Schraube und Keil auf dem Zapfen aufgekeilt und wird, wenn es abgenommen werden muß, nicht wie früher mit dem Hammer bearbeitet, indem man zuerst den Keil heraustreibt und dann so lange gegen das Rad schlägt, bis es vom Zapfen gehoben werden kann, für welche Arbeit stets zwei Mann erforderlich sind. Bei dem Kleineweferschen Kalander ist dies wesentlich anders, der Neuzeit angepaßt und in fein durchdachter Konstruktion ausgeführt. Das Antriebsrad hat wie schon gesagt eine gesprengte Nabe (vgl. Fig. 1). Die Bohrung ist um einen Bruchteil eines Millimeters weiter als der Zapfendurchmesser. An der Sprengstelle befindet sich eine Zugschraube und innen eine zum Keil des Zapfens passende Nute. Ueber dem Zapfen ist ein Galgen in doppelter Länge des Zapfens mit Laufrolle und Haken angebracht. Soll das Rad abgenommen werden, so hat ein Arbeiter weiter nichts zu tun, als die Zugschraube der gesprengten Nabe zu lösen, dadurch weitet sich die Bohrung um soviel, daß sich das Rad leicht vom Zapfen löst.

Mittels eines Links- und Rechtsgewindes wird der auf der Laufrolle hängende Haken unter den Radkranz geschraubt, daß das Rad daran hängt und dann kann man es mit der Hand vom Zapfen abschieben. Das Rad schwebt nun frei und die Walze kann ausgelegt werden. Zum Auslegen der Walze hat die Firma Joh. Kleinewefers Söhne nun wieder einen Drehkran direkt mit dem Gaufrierkalander verbunden und sinnreich angeordnet, daß er außer Gebrauch weder der Maschine noch den Arbeitern irgendwie hinderlich ist. Durch die Anwendung des Drehkrans ist die Auswechselung spielend leicht und geht vor allen Dingen sicher von statten. Die Gravur der Stahlwalze und auch die eingelaufene Oberfläche der Papierwalze bleiben geschützt, weil der Hubmechanismus nicht wie bei Anwendung von Flaschenzügen über den Walzen hängt und die Ketten beständig an der Walzenoberfläche vorbeistreichen, wenn nicht ein Mann besonders angestellt ist, um die Ketten von der Walze fern zu halten. Der ganze Hubmechanismus liegt hinter der Maschine und kann mit der Walze gar nicht in Berührung kommen. Die Spann- und Heizvorrichtung sind nach den letzten Erfahrungen gebaut und die Aufrollung der fertigen Ware in den weitesten Grenzen regulierbar. Dieser mit einer ganzen Reihe Erfahrungen gebaute Gaufrierkalander ist wohl das Vollkommenste, was auf diesem Gebiete bis heute geleistet wurde, und trägt allen Anforderungen, die an eine tadellose Gaufrage gestellt werden, in weitestem Maße Rechnung. Dabei kommt allerdings ein wichtiger Punkt in Frage, nämlich die Güte der Papierwalze.

Die Maschine selbst mag noch so tadellos gebaut und die Gravur noch so hervorragend ausgeführt sein, nie wird ein gutes Resultat erzielt werden, wenn die Papierwalze nicht erstklassig sowohl in Material als auch in Ausführung ist. In der Herstellung von Papierwalzen hat die Firma Joh. Kleinewefers Söhne nun eine derartige Erfahrung, die in 35jähriger Praxis gesammelt, für sachgemäße Ausführung hinreichend Garantie bietet. Die Walzen-Preßanlage von 14 hydraulischen Pressen, deren größte einen Höchstdruck von ca. 3,5 Millionen Kilo ausüben kann, beweist zur Genüge die Leistungsfähigkeit der Firma Kleinewefers.

Der Annahme, daß nun jeder Gaufreur mit einer guten Maschine, guten Walzen und Gravuren in der Lage wäre, sofort eine Ware fehlerlos zu gaufrieren, ist nicht so ohne weiteres beizupflichten, denn der Gaufreur muß über die nötigen Vorkenntnisse verfügen, um mit einer guten Maschine etc. auch brauchbare Resultate zu erzielen. Vor allen Dingen muß er Warenkenntnisse besitzen und je nach der Beschaffenheit der Ware muß er den Druck und die Hitze, unter der sie gaufriert werden soll, zu bestimmen wissen, denn je nachdem wird die Ware kalt, warm, heiß oder bei einer Temperatur gaufriert, die zwischen diesen Dreien liegt.

Ferner muß der Gaufreur den für die Gaufrage erforderlichen Feuchtigkeitsgehalt der Ware bestimmen. Auch die der Ware am Einlaß zu gebende Spannung und der beim Aufrollen nötige Zug sind wichtige, sorgfältig zu beachtende Punkte. Läßt man auch nur einen dieser Punkte unbeachtet, so wird in den meisten Fällen unbrauchbare Ware die Folge sein. Die Ware kann durch Nachlässigkeit faul werden, den Glanz verlieren, zu hart oder zu lappig ausfallen, sogar die ganze Gaufrage kann verschwinden oder doch so abmatten, daß sie kaum sichtbar ist. Bei Rippen- oder Leinenmustern kann durch Anwendung eines ungeeigneten Gewebes störende Moirébildung eintreten und so gibt es noch eine Menge mehr oder weniger große Uebel, die durch Sorglosigkeit des Gaufreurs eintreten, aber durch Achtsamkeit vermieden werden können. Bewiesen ist dies durch die große Menge Kunstleder, die täglich geliefert wird und die Bedingungen einer guten Ware vollauf erfüllt.

Ueberblicken wir nun nochmals diese ganze Abhandlung, so kommen wir zu dem Ergebnis, daß gerade bei der Gaufrage von Kunstleder viele Berufe einheitlich zusammenarbeiten, sich gegenseitig helfen und ergänzen müssen, denn nur durch gemeinsame Arbeit und gegenseitige Unterstützung wird ein gutes Resultat gewährleistet. In der Beilage bringen wir einige, von der Firma Joh. Kleinewefers Söhne gütigst zur Verfügung gestellte Muster.

Personalnotizen.

Ingenieur **Felix Fritz** in Bremen, unser sehr verdienter Mitarbeiter, hat eine Berufung als Chefchemiker der Ersten Oesterreichischen Linoleumfabrik in Triest angenommen.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8a. M. 46 032. Ueberziehen von Stoffbahnen, wie Baumwollgeweben, mit einer in flüchtigen, leicht entzündlichen Mitteln löslichen Masse. — G. H. May in Newburgh und W. M. Grosvenor in Grantwood. — 8. V. 09.

12o. K. 48 490. Darstellung organischer Zelluloseester. — Knoll & Co. in Ludwigshafen. — 14. VII. 11.

22i. Sch. 40 174. Erhöhung der Klebebekraft von Harzmischungen. — Gebr. Schubert in Berlin. — 24. I. 12.

Erteilungen.

39b. 255 679. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk; Zus. z. Pat. 250 690 — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh. und Elberfeld. — 1. IV. 10.

39b. 255 680. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. — 8. VIII. 11.

39b. 255 703. Verfahren zur Herstellung eines Gummiersatzes aus Oelen und Chlorschwefel unter Mitwirkung geeigneter Harze und Neutralisationsmittel. — Rubber Substitute (1910) Limited, London. — 4. IV, 11.

39b. 255 704. Verfahren zur Darstellung nicht brüchig werdender, geformter Massen, Films, Tülle u. dgl. aus Azetylzellulose. — Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 13. IX. 11.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

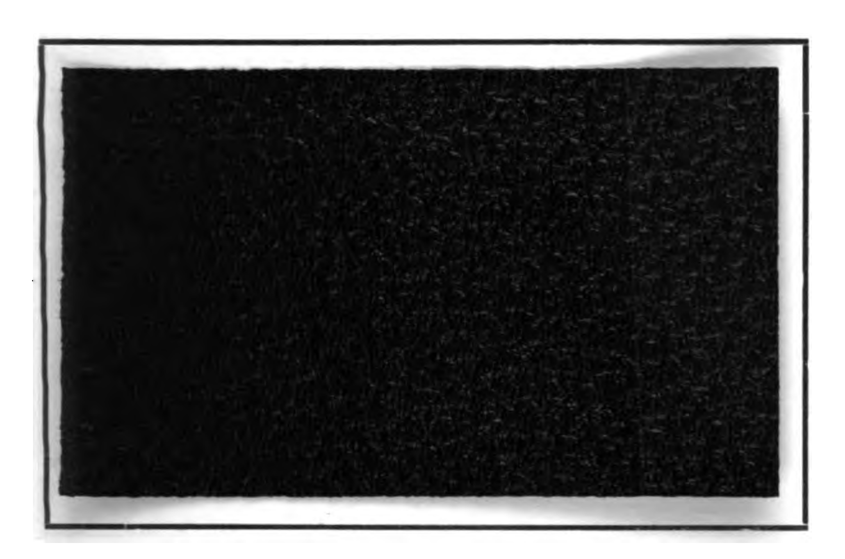


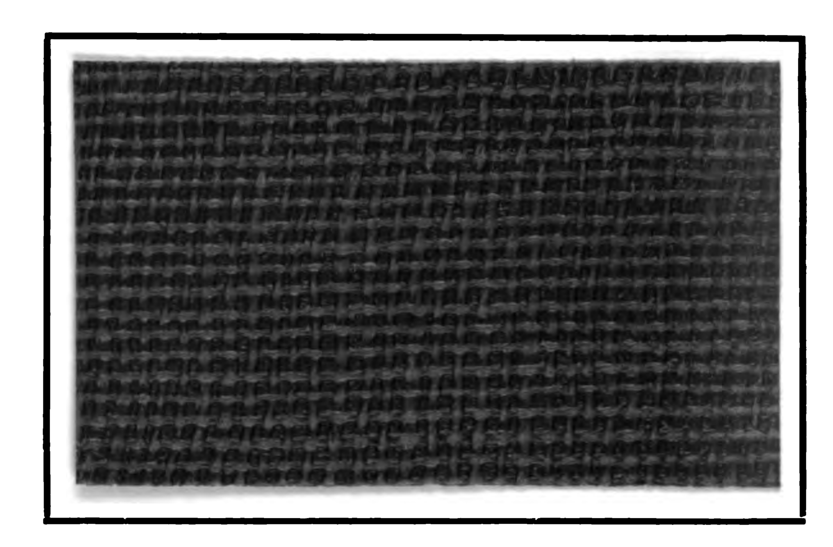
Beilage der Kunststoffe.

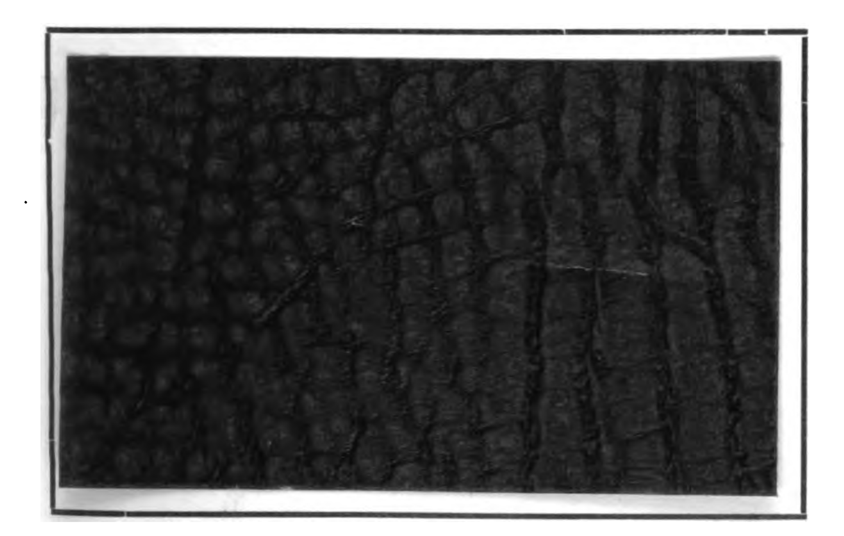
Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe.

Mit Unterstützung hervorragender Fachleute herausgegeben von Dr. Rich. Escales, München, Winthirstr. 35.
Bezugspreis jährlich für das deutsche Reich und Oesterreich-Ungarn Mk. 20,—, für das Ausland Mk. 22,—.
=== Verlag: J. F. Lehmann, München, Paul Heysestr. 26. ===

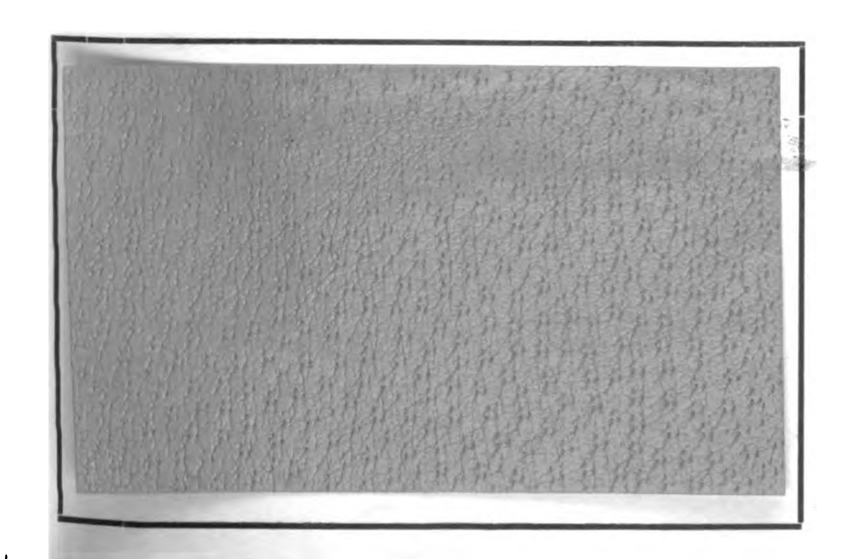
Die Muster sind hergestellt mit Kalandern und Gravuren von der Firma Joh. Kleinewefers Söhne, Crefeld N.

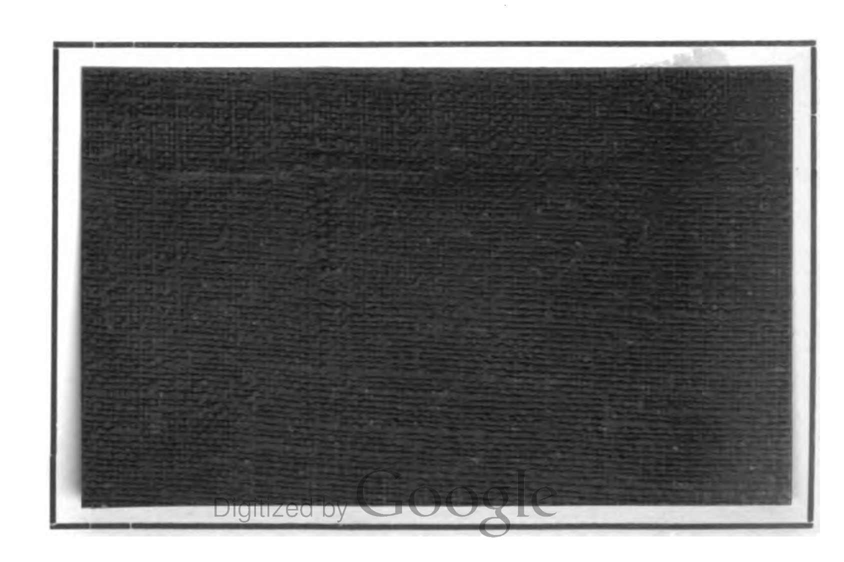












KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien) Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

1. Februar 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 3

Die Behandlung und das Verhalten der Kunstseide in der Färberei.

Von Färbereileiter Otto Merz.

Der Wert eines textilen Surrogates steigt in dem gleichen Verhältnisse, wie es Eigenschaften aufweist, die eine textile Veredlung ermöglichen. Selbst wenn ein Ersatzstoff sich mit den in der Industrie gebräuchlichen Verfahren und Methoden nicht behandeln läßt, so ist es immerhin als wesentlich anzusprechen, wenn er diesen Einwirkungen ohne größere Beeinflussungen widersteht. Irgendeine besondere Eigenschaft — sei es große Haltbarkeit, Glanz, natürliche Farbwirkung — ermöglicht immerhin ein Heranziehen, und sei es nur ein besonderer Effekt, in die Webwarenerzeugung. Ich erinnere hier nur an die Asbest-, Papiergarne etc.

Das wichtigste Surrogat, mit dem heute die Textil-Industrie rechnet, ist die Kunstseide. Der hohe Glanz dieses Materials macht es zum gesuchtesten Effekt für alle billigeren Damenkonfektionsstoffe, für Phantasie- und Dekorationsstoffe. Der weitere Ausbau der Kunstseidenerzeugung wird die Schwierigkeiten beseitigen, die einer Verwendung der Kunstseide als Ersatz von Seide in billigeren Seiden- und Halbseidenwaren in den Weg treten. Wir treffen heute in der Textilindustrie die verschiedensten Arten von Kunstseide. In erster Stelle ist zu erwähnen die Viskose, dann die unter dem Namen Glanzstoff im Handel befindliche und nach dem Kupferoxyd-Ammoniakverfahren hergestellte Kunstseide, ferner Chardonnet-Seide, Meteor, Sirius etc. Die eine Kunstseide zeigt sich in der einen Verarbeitung besonders vorteilhaft, während eine andere wieder in anderen Sachen vorgezogen wird; im stärksten Maße gehen durch die Hände des Praktikers Viskoseseiden.

Alle diese Kunstseiden zeigen bei der färberischen Behandlung ein ganz verschiedenes Verhalten. Chardonnet-Seide zeigt sich sehr aufnahmefähig für basische Farbstoffe, Glanzstoff und Viskose färben sich besser mit substantiven Farbstoffen. Zwischen den einzelnen Abarten begegnet man in diesem Verhalten den weitestgehenden Abstufungen; gerade bei Kunstseide ist der Färber Ueberraschungen ausgesetzt, wie fast nirgends in der textilen Färberei. Einmal möchte man sagen, daß jedes Gramm Farbstoff in den dunkelsten Farben seinen Ausschlag gibt, in anderen Fällen wieder sind sehr reichliche Zusätze nötig, um überhaupt nur vorwärts zu kommen. Dann sind in der Lohnfärberei die Fälle an der Tagesordnung, wo in jeder Partie Ungleichmäßigkeiten sich finden, sei es, daß die einzelnen Stränge unegal, sei es, daß in den Strängen helle und dunklere Stellen sind. Es sollte als Pflicht angesehen werden. von jeder Aenderung im Bezug der Kunstseide, bei Aufgabe der Garne den Färber darauf aufmerksam zu machen, desgleichen von jeder neuen Lieferung und überhaupt jede Lieferung streng getrennt halten. In den letzten Jahren ist es in vieler Beziehung besser geworden; die Fabrikanten haben durch die mannigfaltigsten Ausfälle gesehen, daß eine bessere und widerstandsfähige Kunstseide durch den Verbrauch und weniger Verschleiß in der Verarbeitung immer wieder zur billigsten wird. Gerade Industrielle, die erhebliche Quanten Kunstseide verarbeiten, geben auffallend ein recht gleichmäßiges Material zur Färberei. Auf solchen Garnen ist es, was Schonung des Materials, Genauigkeit der Nüancen etc. anbetrifft, möglich, stets das Beste zu erreichen.

Im großen und ganzen zeigt die Kunstseide in der Färberei ein gleiches Verhalten wie die Baumwolle, nur ist die Farbstoffaufnahme etwas größer, man wird mit geringeren Quantitäten auskommen. Wie bereits gesagt, färbt Chardonnet-Seide sehr gut mit basischen Farbstoffen selbst ohne jede Vorbeize, alle anderen Erzeugungen müssen genau wie Baumwolle mit Tannin-Brechweinstein vorbehandelt werden. Das Färben erfolgt in derselben Weise wie bei Baumwolle auf gewöhnlichen Kufen; die Erwärmung erfolgt mit Bleirohren entweder direkt oder indirekt, der letzteren Art ist der Vorzug zu geben. Die Garne sind auf vorzüglich glatten Stöcken aufzustecken. Eine Reinigung oder Vorbehandlung der Garne vor dem Färben ist nicht nötig; ganz helle Farbtöne sind gegebenenfalls vorher rein mechanisch zu reinigen. Ein Punkt erfordert die ungeteilte Aufmerksamkeit des Färbers, das ist die geringe Elastizität der Kunstseide; im nassen Zustande ist jede Haltbarkeit aufgehoben und damit ist jede Spannung und jedes unvorsichtige Hantieren zu vermeiden, es bewirkt stets ein Platzen der Fäden. Ferner ist es nötig, daß Kunstseide die Arbeiten der Färberei so schnell als möglich passiert, jedes Pro-

bieren und Strapazieren geht auf Kosten des guten Ausfalls. Bei Kunstseide ist ein Färben bei Kochtemperatur auf alle Fälle zu vermeiden.

Da Kunstseide zu allen möglichen Webwaren als Effekt etc. herangezogen wird, so sind die Ansprüche an die Färbungen auch die verschiedensten. Für eine allgemeine Verwendung genügt die Echtheit der direktfärbenden Diaminfarbstoffe. In dunklen, kräftigen Auffärbungen gilt es in der Farbstoffzusammenstellung so zu arbeiten, daß die Färbungen nicht abreiben. Für spezielle Eigenschaften der Kunstseide, seien es besondere Lichtechtheit, Wasserechtheit, müssen die direkten Färbungen entsprechend mit Metallsalzen nachbehandelt werden, oder aber mit Nitrazol, oder diazotiert und mit einem Entwickler entwickelt. Eine große Rolle spielen auch kunstseidene Effekte für wollene Waren. Die Färbungen derselben müssen derartig echt hergestellt werden, daß sie durch alle Stadien der Wollwarenerzeugung, Appretur und Färberei nicht nennenswert einbüßen. Man bezeichnet dieses als säurekoch- und waschecht. Ich will gleich mit einfügen, daß sich kunstseidene Effekte bedeutend mehr verändern, als wie baumwollene; die Farben auf Kunstseide sind allem Anscheine nach nicht so echt, wie unter gleichen Voraussetzungen auf Baumwolle. Zudem schlagen die Nuancen der Kunstseide bei Ueberfärben der Wolle in dunklen, kräftigen Nüancen viel mehr um, als wie bei Baumwolle. Es mag seinen Grund haben in dem größeren Aufnahmevermögen für Farbstoffe bei der Kunstseide. Derartige Effekte sind stets in hellen, lebhaften, kräftigen Farben zu liefern; am gangbarsten sind Hellgrün, Hellblau, Kupfer, Rot, Gelb und Schwarz. Die ersten zwei Töne werden mit basischen Farbstoffen auf Tannin-Brechweinsteinbeize hergestellt. Kupfer, Gelb und Schwarz können mit Schwefelfarbstoffen gefärbt werden, oder aber mit substantiven diazotiert und entwickelt. Rot ist ausschließlich Primulin diazotiert und mit den verschiedensten Entwicklern behandelt. Alle anderen Effekte spielen nur eine untergeordnete Bedeutung. Die Herstellung der Nuance bewegt sich ganz im Rahmen der skizzierten Töne.

Der Verlauf einer Färbung gestaltet sich kurz folgendermaßen: Die Kunstseide wird auf den Stöcken der Größe der Partie entsprechend vorgerichtet, die Stränge gut umbunden. Es wird nun das Farbbad vorgerichtet; die Barke wird mit Wasser gefüllt, für helle Farben auf ca. 40—50° C. angewärmt, für dunkle Farben bis zu 80° C. Beschickt wird das Bad für helle Farben mit ½—1% Soda etc., für dunklere Töne tritt zu diesem noch, je nach der verwendeten Farbstoffmenge, eine entsprechende Menge Glaubersalz. Soda kann in hellen Tönen mit Vorteil durch phosphorsaures Natron ersetzt werden. Ein Zusatz eines Färbeöles (Universalöl, Isoseife etc.) beeinflußt den Ausfall der Qualität sehr günstig; die Kunstseide fällt bedeutend glänzender aus, als ohne diesen Zusatz, außerdem wirkt dieser Zusatz auf ein schnelleres Egalisieren, besonders in den helleren Mischnuancen. Vor dem Eingehen wird die Farbstoffmenge gut verdünnt und gelöst durch ein Haarsieb zugegeben. Die Garne werden jetzt ca. ½ bis ¾ Stunde sehr sorgfältig hantiert. Nach dieser Zeit wird gemustert und bei ev. Zusätzen wird die Kunstseide hochgelegt, der nötige Farbstoff zugegeben, verrührt und das Garn mit gleicher Vorsicht ½ Stunde hantiert. Sobald die Farbe nach Muster ist, wird herausgenommen, auf einer Spülwanne gespült und vorsichtig geschleudert. Jedes Verdrehen und Drehen der Stränge muß selbstverständlich vermieden werden. Das Trocknen der Kunstseide muß möglichst unter Einwirkung von Zugluft erfolgen; jede Heißtrocknung macht die Garne spröde, brüchig und glanzlos. Vielfach — besonders in den dunklen Farben und Schwarz — wird Kunstseide besonders aviviert, um ein recht weiches Material mit hohem Glanz zu bringen. Es werden die verschiedensten Emulsionen und Verfahren dafür herangezogen, z. B. 3% Olivenöl, 3% Leim, 12% Essigsäure 30° werden zusammen aufgekocht und die Garne damit bei 30° C. aviviert, um dann, ohne zu spülen, getrocknet zu werden. Ein etwas weicherer Griff wird gebracht durch Zusatz von Isoseife zu einem warmen Avivierbad.

Ein Nachbehandeln der direkten, substantiven Färbungen wird wie folgt gehandhabt. Mit Metallsalzen (Kupfervitriol, Chromkali, Chromalaun etc.) wird die Lichtechtheit und Waschechtheit der Färbungen erheblich verbessert. Es wird ein frisches, kochendheißes Wasser mit 1—2% Chromkali und ebenso Kupfervitriol bestellt. Kurz vor Eingehen wird mit 2—5% Essigsäure 6° Bé angesäuert; die Garne werden ca. ½ Stunde hantiert, gespült und getrocknet ev. noch aviviert. Durch Diazotieren und Behandeln mit einem Entwickler wird die allgemeine Echtheit der Färbung sehr wesentlich gehoben, vor allem wird bei vielen „Säurekochecht" erreicht. Diese Nachbehandlung bildet daher einen sehr wichtigen Bestandteil in der Erzeugung von Effekten für Metallwaren. Die gut gespülte, vorgefärbte Kunstseide wird in einem kalten Bade, dem je nach der Tiefe der Färbung 1½—3% Nitrit und 4—7% Salzsäure zugesetzt werden, ¼ Stunde hantiert. Es wird kurz in einem angesäuerten Wasser gespült und sofort in einem kalten Entwicklungsbade 20—30 Minuten umgezogen, gespült, aviviert und getrocknet. Die bekanntesten Entwickler sind Beta-Naphthol, Resorzin, Phenol, Diamin etc.; jeder Entwickler ist nach einer besonderen Vorschrift zu lösen, ebenso sind die prozentuellen Stärken ganz verschieden. Diese Diazotierungs- und Entwicklerflotten werden ev. weiter benutzt, nur muß beobachtet werden, daß sich die Bäder nicht erwärmen, und daß kein direktes Sonnenlicht auf sie trifft. Bei jeder weiteren Partie wird nur die Hälfte der ursprünglichen Mengen zugesetzt. Neben dem Diazotieren wird das sog. Kuppeln auf Kunstseide seltener ausgeführt; es bezweckt, die Waschechtheit der Färbungen zu erhöhen, neben dem werden auch die Färbungen in Säurekochecht verbessert; vereinzelt werden lebhaftere, intensive Braun in dieser Weise behandelt. Die gespülte, vorgefärbte Kunstseide wird in einem kalten Bade bestellt mit 2 bis 4% Nitrazol C, ½—1% Soda, ¼% essigsaures Natron ½ Stunde behandelt. Nitrazol C muß in kaltem Wasser zur Lösung gebracht werden. Für echtes Gelb gilt noch zu erwähnen die Nachbehandlung von Primulin mit Chlorkalk; die Kunstseide wird, wie bereits detailliert, mit Primulin vorgefärbt, gespült und in einem kalten, ca. ½° Bé starken, klaren Chlorkalkbade ½ Stunde hantiert, gespült, mit Salzsäure abgesäuert und nochmals gespült, aviviert und getrocknet. Durch dieses Nachbehandeln wird der Farbton der direkten Färbung unter Umständen sehr wesentlich verändert. Selbstverständlich ist es daher recht schwierig, genau nach Vorlage zu arbeiten. In der Praxis in größeren Strangfärbereien herrscht die Gepflogenheit, die nötigen Entwickelungsbäder schon bei dem Vorfärben mit herzurichten; die einzelnen Muster werden dann in diesen Entwickelungsbädern gleich mitbehandelt. Man hat es so in der Hand, festzulegen, in welcher Weise der Farbton umschlägt, und vor allem wird man bis auf geringe Abweichungen die gewünschte Farbe treffen. Bei Farbtönen, die sich regelmäßig wiederholen, wird man ein Muster von der direkten Färbung zurückhalten, um für die Zukunft danach zu färben. Man hat so einen schönen Anhalt in der Hand und erspart damit viele Zeit. Die vollständig entwickelten Färbungen lassen sich durch ein Uebersetzen noch nach jeder Richtung verbessern und schönern; geeignet sind dafür einige Diaminfarb-

stoffe, vor allem werden aber basische Farbstoffe verwendet. Dieses Uebersetzen erfolgt unter Zusatz von etwas Essigsäure und Farbstoff in kaltem Spülwasser. Man benötigt nur ganz geringe Mengen Farbstoff, da er sehr gut von der Kunstseide aufgenommen; ein reichlicherer Zusatz von Essigsäure verhindert Unegalitäten. Sind größere Zusätze nötig gewesen auf Kunstseide, die für „Säurekochecht“ geliefert wird, so wird man besser die übersetzten Garne noch auf ein Tannin-Brechweinsteinbad nehmen, um allen Schwierigkeiten vorzubeugen. Direkte Färbungen in sehr kräftigen, lebhaften Abschattierungen, z. B. lebhaftes Russischgrün, Dunkelblau, werden gern durch Uebersetzen mit basischen Farbstoffen „geschönt“. Es ist dieses in solchen Grenzen zu handhaben, daß die Garne nicht abfärben.

Die Schwefelfarbstoffe haben für Färben von Kunstseide nicht die Bedeutung als wie für Baumwolle. Am meisten wird noch Schwefelschwarz hergestellt für Effektgarne und für diverse bessere Stickereistoffe. Ein Grund, daß Couleuren weniger mit Schwefelfarbstoffen hergestellt werden, ist erstens, daß in Kunstseide nur vereinzelt echtere Farben verlangt werden (waschecht kommt fast gar nicht vor) und zum anderen verliert durch das Färben in stark alkalischen Bädern die Kunstseide an Glanz; sie präsentiert sich bedeutend matter, das Garn sieht bleiern, verschwommen aus. Die Wannen für Schwefelfarben dürfen keine Kupfer- oder Messingteile enthalten. Heizrohre bestehen am besten aus Hartblei. Am zweckmäßigsten wird man eine Kufe direkt für Schwefelschwarz reservieren, und diese Kufe mit einer einfachen Abquetschvorrichtung versehen; nur bei einem konstanten Färben rentiert sich erst die Verarbeitung der Schwefelfarbstoffe. Schwefelschwarz wird bei einer Temperatur von 50° C. gefärbt. Ich empfehle als tiefes, blumiges Schwarz Immedialschwarz NB und NN con. und Immedialbrillantschwarz B; man bestellt das Bad mit der gleichen Menge Schwefelnatrium, als wie Farbstoff und mit 1 % Soda. Der Farbstoff wird separat wieder mit gleicher Menge Schwefelnatrium gelöst. Die Lösung wird zum Färbebad gegeben, vor dem Eingehen noch 3 % Universalöl und 10 % Glaubersalz calc. Die Garne werden vorsichtig 1 Stunde hantiert. Die besten Resultate sind zu erzielen, wenn auf den bekannten gebogenen Gasrohren gefärbt wird. Nach beendigtem Färben wird mit aller Vorsicht abgequetscht und im kalten Wasser gespült. Es wird nun warm geseift, gespült und mit Essigsäure und essigsaurem Natron schwach abgesäuert. Schwefelschwarz muß stets aviviert werden. Die Farbbäder werden bei weitem nicht erschöpft; für jede folgende Partie benötigt man nur ²/₃ der ursprünglichen Farbstoffmenge, das Doppelte an Schwefelnatrium, ¹/₃ % Soda und ebenso Universalöl und höchstens 3 % Glaubersalz. Die Garne werden gut gestreckt und langsam getrocknet. Besonders lebhafte, feurige Töne müssen mit basischen Farbstoffen gefärbt werden. Es handelt sich um die Nuancen Violett, Victoriablau, Nachtgrün u. a. Die Garne werden je nach Tiefe der Färbung mit 2—4 % Tannin und ¹/₂ % Salzsäure bei 50° C. 2—3 Stunden behandelt. Es wird dann aufgelegt, ohne zu spülen geschleudert und in einem frischen, kalten Bade mit 1¹/₂—2¹/₂ % Brechweinstein ca. 20—30 Minuten fixiert und dann gründlich rein in kaltem Wasser gespült. Das Ausfärben erfolgt in kaltem Wasser unter Zusatz von Essigsäure oder Alaun. Der Farbstoff muß sehr gut gelöst und filtriert sein. Er wird zweckmäßig auf mehrere Portionen zum Farbbade gegeben. Sobald die Garne gleichmäßig angefärbt und das Farbbad im wesentlichen erschöpft, kann bis zu 50° angewärmt werden.

Nach dem Färben wird gespült und in schon detaillierter Weise weiter behandelt. Färbungen, die als säurekochecht bezeichnet werden, müssen nochmals auf das mit der Hälfte verstärkte Tannin-Brechweinsteinbad je eine halbe Stunde behandelt werden. Färbungen, an denen keine direkten Echtheitsansprüche gestellt werden, können auch, besonders auf Glanzstoff und Chardonnet-Seide, ohne jedes Vorbeizen mit basischen Farbstoffen gefärbt werden. Das Färbebad wird mit 5 % Essigsäure oder Alaun bestellt, die Kunstseide einigemal umgezogen, aufgeschlagen und die gut verdünnte Farbstoffauflösung auf mehreremal zugegeben. Wenn die Färbung gleichmäßig, das Bad ziemlich erschöpft, und die Kunstseide annähernd nach Vorlage, wird noch bis ca. 50° C. angewärmt, dann herausgespült und wie oben weiterbehandelt.

Nachdem wir die verschiedenen Möglichkeiten wie die Kunstseide gefärbt werden kann und die diesbezüglichen Begleiterscheinungen erörtert haben, interessiert noch die Herstellung einzelner Farbtöne. In Nr 1 Jahrgang 1912 dieser Zeitung sind diverse Farbtöne auf die verschiedensten Gattungen Kunstseide von Seiten der Farbenfabriken Leopold Cassella & Co. ausgefärbt. Es handelt sich fast ausschließlich um direkte Färbungen der Diaminfarbstoffe neben einzelnem Spezialschwarz für Kunstseide. An Hand der Bemusterungen ist es auffallend, wie intensiv und leuchtend sich die Kunstseide schon mit den substantiven Farbstoffen allein anfärben läßt. In dunklen, kräftigen Auffärbungen z. B. Russischgrün, Marineblau, Heliotrop, Magenta wird am vorteilhaftesten mit billigen, farbkräftigen Diaminfarbstoffen grundiert und in bereits erörterter Weise mit basischen Farbstoffen übersetzt. Nachtgrün, Violett und Viktoriablau sind die Resultate des Färbens mit Brillantgrün-Auramin, Methylviolett, Kristallviolett, Viktoriablau wie bei den basischen Farbstoffen skizziert. Diese direkten Färbungen auf Kunstseide, wie sie vorwiegend für Besätze, für Stickereien etc. verlangt werden, stehen im Gegensatz zu denen für die Webwarenerzeugung. Die Kunstseide in Mitverwendung von Reinwolle, Baumwolle, Naturseide muß in jeder Beziehung so echt vorgefärbt werden, daß sie in allen Arbeiten der Webwarenveredlung die Eigenschaft eines leuchtenden, farbkräftigen Effektes beibehält. Je mehr die Herstellung der Kunstseide vervollkommnet, d. h. je elastischer und feiner der erzeugte Faden, umsomehr wird die Kunstseide als Effekt, zur Bildung von Mustern in Webwaren herangezogen, und ebenso oft wird der Färber vor die Aufgabe gestellt, echte Färbungen auf Kunstseide herzustellen. Am gebräuchlichsten ist das Nachbehandeln der mil Diaminfarbstoffen vorgefärbten Kunstseide und von allen Methoden die im vorhergehenden detailliert wird am meisten diazotiert und entwickelt. Für Gelb kommt in Frage Primulin mit Chlorkalk nachbehandelt, für Orange, Kupfer, Braun-Primulin ev. nüanciert mit Diaminschwarz BH und entwickelt mit Resorzin, für Rot, Bordo-Primulin, Diaminazoscharlach, Diaminazobordo B ev. abgedunkelt mit Diaminschwarz BH diazotiert und entwickelt mit Beta-Naphthol. Blau läßt sich in weitesten Abschattierungen erreichen mit den verschiedensten Marken Diaminogenreinblau, Diaminogenblau diazotiert und mit Beta-Naphthol entwickelt. Muß mit basischen Farbstoffen geschönt werden, so ist dieses besonders mit Tannin-Antimonsalz zu fixieren. Grünliche, olive Töne sind die Färbung von Primulin mit Diaminschwarz BH diazotiert und mit Phenol entwickelt. Der weitaus wichtigste Farbton auf Kunstseide ist ein schönes Schwarz. Für direkte Färbungen empfehlen Cassella die Spezialmarken Kunstseidenschwarz GL, BV, KBN, für Chardonnetteseide außerdem Schwarz für Kunstseide B, G, T. Für Echtschwarz ist in erster Linie zu empfehlen die in der Nüance schönen Diaminogen B, extra diazotiert und entwickelt mit Beta-Naphthol für Blauschwarz, mit Diamin für Tiefschwarz. Echtschwarz wird auch in größeren Strangfärbereien

mit Immedialfarbstoffen hergestellt. Bei Erörterung der Schwefelfarbstoffe ist bereits ein Näheres darüber gesagt worden.

Je größer die Verwendung der Kunstseide in der Textil-Industrie, in gleichen Massen begegnen wir dieser Verwendung unterstützt durch das Anpassungsvermögen der Färberei. Die Färberei ist heute in der Lage nicht nur die Kunstseide in allen Farben und Abschattierungen zu liefern, sondern wie wir gesehen, allen Ansprüchen an die Echtheit der Farben zu genügen bei größter Schonung des Materials.

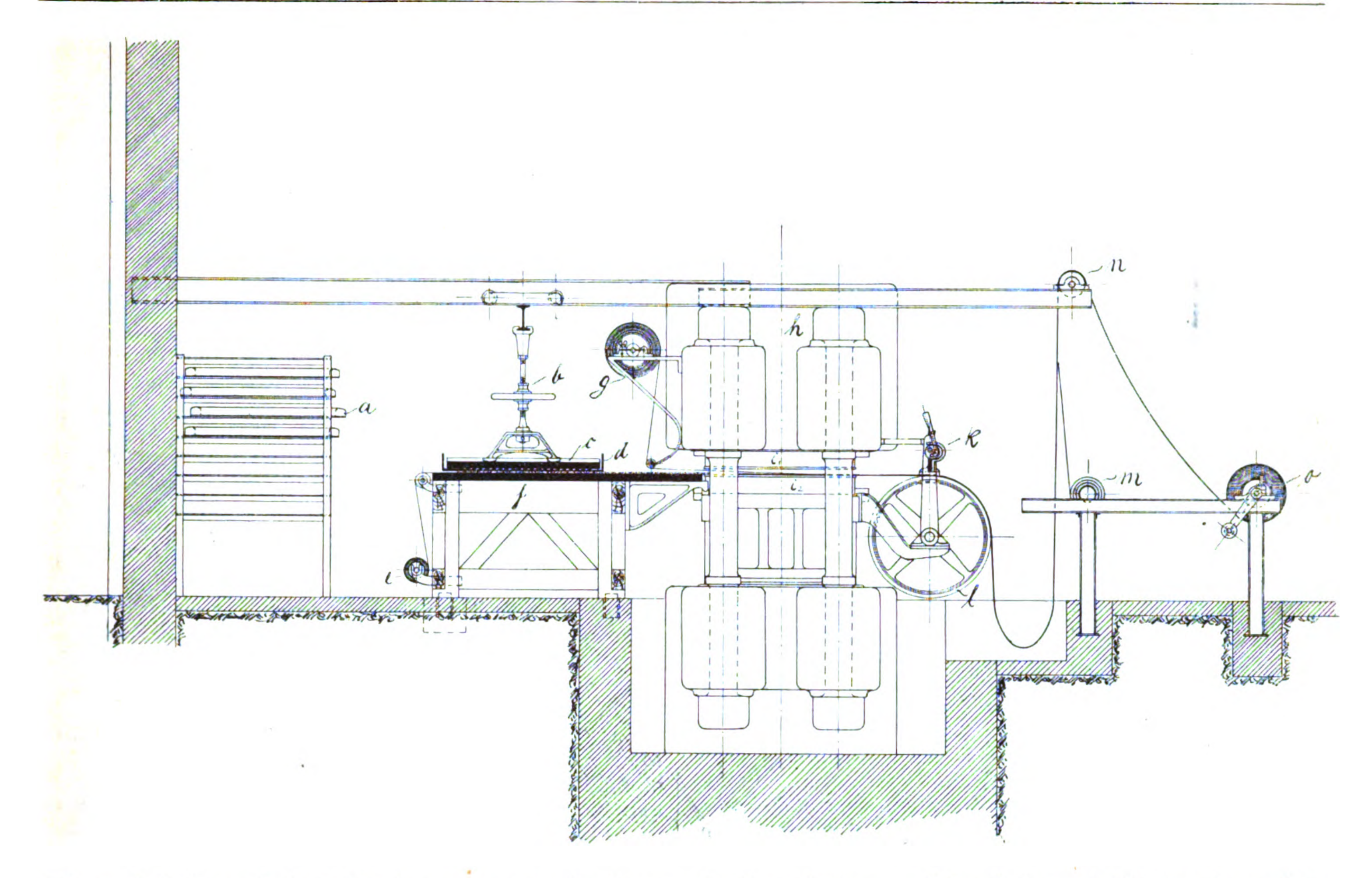
Inlaidfabrikation mit loser Linoleummasse unter Verwendung von Rahmenformen.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Triest.

Bereits in der allerersten Zeit, als Walton kaum die Anfänge der Linoleumindustrie ins Leben gerufen hatte, war er darauf bedacht, den Mustern und Figuren seines neuen Fußbodenbelages eine solche Form zu verleihen, daß sie die Ware von der Oberfläche bis auf das Grundgewebe durchdringend nicht durch Abtreten bei der Benutzung — eine Erscheinung, die man beim bedruckten Linoleum recht häufig zu sehen bekommt — verloren gehen konnten; denn Muster, die durch stellenweise Abnutzung, was die Mehrzahl der Fälle in sich begreift, mehr oder minder gelitten haben, machen auf das Auge einen beleidigenden Eindruck. Walton suchte namentlich einen farbigen Belag im oben erwähnten Sinne, das sogenannte Inlaidlinoleum in der Weise zu erzielen, daß er aus verschieden gefärbten Linoleumplatten Figuren ausstanzte, welche sodann mustergemäß zusammengefügt wurden; doch lassen seine frühesten Veröffentlichungen [1]) bereits erkennen, wie er an eine mögliche Verwendung der losen, granulierten Masse, von der hier allein die Rede sein soll, dachte. Es ist bekannt, zu welch großartiger Vollendung seine Inlaidmaschine, welche die Ausstanzarbeit und das Vereinigen der Figurenstücke zu einer fortlaufenden Bahn in jeder Weise selbsttätig vollbringt, sich entwickelt hat [2]), doch scheint er wenigstens anfangs der Ausarbeitung eines Verfahrens, welches sich auf die Benutzung des gekörnten Materiales stützt, wenig Interesse entgegengebracht zu haben, obgleich er trotzdem später seine Maschine diesem Zwecke anzupassen suchte. [3]) Den Ausgangspunkt für alle Methoden, die bunten losen Linoleumstoff anwenden, dürfte man in Waltons Erfindung der Herstellung des Granits zu erblicken haben. [4]) Hiermit war der Schritt getan, der zu der heutigen Vollkommenheit dieser Art der Inlaidfabrikation führen sollte, indem man eben an Stelle der einförmigen, wenngleich aus mehreren Farben zusammengemischten Linoleummasse diese in verschiedenen Abtönungen mustermäßig auf das Grundgewebe aufzubringen hatte. Schon im Jahre 1880 tritt uns Charles Frederick Leake als erster, d. h. soweit es die Patentliteratur ausweist, mit einer Maschine [5]) entgegen, deren Vollkommenheit ganz außerordentlich ist, da sie alle die Elemente, welche für vollständige mechanische Arbeitsweise erforderlich sind, als da sind: ein Transportband, das über einen Tisch geführt ist und auf dem die Rahmenformen mit den dem Muster entsprechenden Durchbrechungen in gleicher Anzahl, als Farben gewünscht werden, in richtigem Abstande hintereinander aufruhen, weiter eine interessante selbsttätige Füllvorrichtung und in die Oeffnungen der Rahmenformen genau passende Stempel, welche vermittelst eines geeigneten Antriebs zur rechten Zeit herabgesenkt werden, um die eingefüllte Linoleummasse zu komprimieren. Die Verdichtung zu einer Bahn bewirkt eine geheizte Presse, durch welche das Band nach dem Hochheben der Rahmenformen und Stempel mit dem aufgeschichteten Linoleumstoff wandern muß. Die soeben beschriebene Einrichtung ist technisch so gut durchdacht und in allen Einzelheiten so weit entwickelt, daß man fast auf den Gedanken kommen muß, anzunehmen, sie sei das Abschlußglied einer längeren Reihe; trotzdem knüpft der Text der Patentschrift an diejenige, welche Waltons Granitfabrikation schildert, an. Leake in Gemeinschaft mit Ch. E. Lucas und H. W. Godfrey suchten einen weiteren Ausbau anzustreben, den sie sich durch die britischen Patente Nr. 4482/1888 und Nr. 247/1894 schützen ließen. Das erstere ist deshalb bemerkenswert, weil darin zum ersten Male rotierende Schablonen auftreten, und das zweite darum, weil die nach dem darin angegebenen Prinzipe konstruierte Maschine von den Deutschen Linoleumwerken Hansa in Delmenhorst zur Erzeugung von Inlaidlinoleum benutzt wird, doch kann hier nicht weiter darauf eingegangen werden, weil die Erfinder dabei das Element der Rahmenform aufgegeben haben. Es soll nun an Hand der beigegebenen Zeichnung, die eine noch heutzutage in Anwendung befindliche einfachere Vorrichtung darstellt, der Gang der Fabrikation erläutert werden. Auf der Platte des Tisches f liegt das einem Wickel e entnommene über 2 m breite Leinengewebe, auf welches die Rahmenform d, die einem Roste mit ihren quadratischen Fächern oder besser gesagt einem Wabenkasten zu vergleichen ist und häufig mit dem englischen Worte grating bezeichnet wird, aufgesetzt ist. Die einzelnen Metallstreifen, welche die Form in die Felder teilen, sind keilförmig, wie Messer gestaltet und mit dem Rücken nach oben und der Schneide nach unten gerichtet. Auf diese Rahmenform legt man nun die Schablonen a, deren jede nur an den Stellen Durchbrechungen hat, die im Muster in einer bestimmten aber gleichbleibenden Farbe erscheinen sollen und füllt mit Hilfe eines mit der Hand gehaltenen Metallbleches, indem man damit hin- und herstreicht, die wie gewünscht gefärbte, feinst gekörnte Linoleummasse ein. Ist das geschehen, so hebt man die Schablone herunter, legt sie seitwärts in ihr Fach und setzt eine neue auf die Rahmenform, die den soeben eingeworfenen Stoff überdeckt und den Erfordernissen des Musters entsprechend an anderen Stellen Oeffnungen zeigt, welche wieder mit farbigem, granulierten Linoleum versehen werden. So geht das fort, bis die ganze Form ihre vollständige Füllung erhalten hat. Nach dem Beiseitebringen der Schablonen wird der mit würfelförmigen und in die Fächer der Rahmenform genau hineinpassenden Klötzchen versehene Druckblock c aufgebracht und durch ihn mittelst der Preßspindel b, die zu diesem Zwecke auf einem Träger herangefahren werden kann, die in der Form befindliche Linoleummasse stark zusammengepreßt, so daß sie an dem darunter befindlichen Leinengewebe festhaftet. Wenn jetzt die Preßspindel b entfernt ist, hebt man mit einer seitwärts angebrachten, in der Zeichnung nicht dargestellten Vorrichtung die Rahmenform samt dem darin steckenden Preßblocke hoch, der vermöge seines Gewichtes und seiner Konstruktion entsprechend tiefer ein-

[1]) Britische Patentschrift Nr. 3210/1863.
[2]) „ „ Nr. 16043/1890.
[3]) „ „ Nr. 2008/1894.
[4]) „ „ Nr. 2217/1879.
[5]) „ „ Nr. 2307/1880.





sinkt und die komprimierte Linoleummasse aus der Form herausbefördert. Nach dem Anziehen der Klemmvorrichtung k, die das Linoleum fest an die Trommel l preßt, kann man durch Angreifen des oben vorhandenen Griffes die Trommel zugleich mit dem Linoleum, welches vom Formtische f fort zwischen die Preßplatten i_1 und i_2 der hydraulischen Presse h wandert, in der Richtung des Uhrzeigers drehen. Darauf folgt Lösen der Klemmvorrichtung und der Hebel wird, während die Trommel stillsteht, in seine ursprüngliche Lage zurückgeführt. Von dem Wickel g läuft gleichzeitig mit dem Vorwärtsziehen das Jutegewebe, welches später die Rückseite des Inlaids bildet, ab, legt sich oben auf die mustergemäß aufgeschichtete Linoleummasse und wird beim Schließen der hydraulischen Presse, die 80 kg Druck auf 1 qcm ausübt, da die obere Preßplatte i_1 geheizt ist, während die andere i_2 gekühlt wird, fest mit dem Linoleumstoffe vereinigt. Die fertige Inlaidbahn wird nach dem Abziehen des Leinengewebes, das bisher die Schauseite deckte und was sich ohne Mühe vollziehen läßt, und dem Aufwickeln desselben auf die Rolle m, mit der Gesichtsseite über die Leitwalze n gezogen und auf eine Trommel o gewickelt. Durch das Vorwärtsbewegen der fertiggepreßten Ware ist ein frisches Stück des Leinens unter die Rahmenform gelangt, die man wieder darauf herabläßt, vom Druckblocke befreit und von neuem nach dem Bedecken mit den verschiedenen Schablonen mit Linoleummasse auskleidet, wobei es natürlich selbstverständlich ist, daß man vorher für einen genauen Musteranschluß sorgt. Es wiederholt sich also immer hintereinander das Auftragen des losen, granulierten Stoffes, das Pressen und das Vorwärtsziehen. Ist die Rolle o bei starker Ware (3,3 mm) mit 60 m, bei dünner (2,2 mm) mit 120 m langer Linoleumbahn beschickt, so wird diese durchgeschnitten und der Ballen wird hinter eine andere hydraulische Presse gefahren, um die Eindrücke des Leinengewebes aus der Schauseite des Inlaids zu entfernen. Das Linoleum wird mit der Vorderseite nach oben über einen Tisch abgerollt, von Schmutz und Fehlern befreit, mit Paraffin tüchtig eingerieben und wieder zwischen die Preßplatten, von denen die obere geheizt und mit einem spiegelglatten Stahlbleche überkleidet, während die untere kalt gehaltene mit einer starken Gummiplatte, um einen Ausgleich der in der Linoleumbahn möglicherweise vorhandenen, in ihrer Stärke differierenden Stellen zuzulassen, überdeckt ist, befördert, um nach etwaiger nochmaliger Vornahme der gleichen Prozedur nach Ueberziehen mit Rückseitenfarbe und 2—4 wöchentlichem Trocknen bei 40° als verkaufsfähige Ware dem Lager überwiesen zu werden.

In einer Leake, dessen Methode anfangs erwähnt wurde, ähnlichen Weise, wenn auch öfters mit etwas anderen Mitteln suchten J. Ingleby,[1]) C. H. Scott,[2]) P. Blaubach,[3]) R. Vincent[4]) und andere die etwas langsame aber sichere Handarbeit durch ganz oder zum Teil automatisch funktionierende Maschinen zu ersetzen. Daß die Rahmenformen vielfach auch für andere als rechteckige Muster, die sich auf Quadrate zurückführen lassen, umgestaltet wurden, die dann natürlich nur für den speziellen Zweck zu gebrauchen waren, während die anderen Universalrahmen darstellen, wird nicht Wunder nehmen. Die britische Patentschrift Nr. 19737/1892 von Godfrey, Leake und Lucas zeigt eine solche Konstruktion.

---

[1]) Britische Patentschrift Nr. 18469/1894 und Nr. 12433/1895.
[2]) „ „ Nr. 978, 979 und 980/1898.
[3]) „ „ Nr. 20026/1901.

Beiträge zur Zelluloid-Analyse.

Von E. Barthélemy.

I. Verschiedene Methoden der Kampferbestimmung im Zelluloid.[1])

Für eine genaue Kampferbestimmung des Zelluloids ist vor allen Dingen eine gute Durchschnittsprobe erforderlich, die man erhält, wenn man an verschiedenen Stellen des Materials Stücke entnimmt, und diese entweder mit der Raspel oder mit einem den Ledermühlen analog konstruierten Mahlwerk zerkleinert. Für die Extraktion des Kampfers aus der so erhaltenen Probe kommen zwei Verfahren in Betracht.

1. 20 g des Materials werden im Soxhletapparat 8—10 Stunden mit Petroläther vom Siedepunkt 45—55° extrahiert. Die Extraktionshülse besteht vorteilhaft aus Metall- oder Asbestgewebe. Man erhält so einerseits ein Gemisch von Zelluloseestern und anorganischen, sowie petrolätherunlöslichen Bestandteilen, andererseits eine Lösung, in der sich der Kampfer und seine Ersatzstoffe befinden.

2. 20 g der zerkleinerten Probe werden in einem Rundkolben mit 200 ccm destilliertem Wasser überschichtet und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Je nachdem ob das vorliegende Zelluloid Ersatzstoffe vermuten läßt, setzt man dem destillierten Wasser kaustische Soda zu. Bei reinen Zelluloiden liefert das Verfahren auch ohne Alkalizusatz gute Resultate. Das Kühlrohr muß zur Vermeidung von Verstopfungen nicht zu eng gewählt werden. Die Destillationsprodukte werden in einem langhalsigen Rundkolben aufgefangen, der bis zum Anfang der Kolbenwölbung über das Kühlrohr geschoben wird. Die Vorlage muß mit einem Strom kalten Wassers gut gekühlt werden. Nach Beendigung der Destillation, von der man sich leicht durch die Abwesenheit von Kampfergeruch in der übergehenden Flüssigkeit überzeugen kann, hat man im Destillat die Gesamtmenge des Kampfers sowie Amine, Phenole etc. je nach der Art der verwendeten Ersatzstoffe. Das Destillat wird darauf mit 10 ccm Salzsäure (22° Bé) angesäuert und zur Extraktion des Kampfers mit Benzin ausgeschüttelt. Etwa vorhandenes Azetanilid wird in der zurückbleibenden wässrigen Flüssigkeit nach der kolorimetrischen Methode (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, Nr. 104, 1912) bestimmt.

Je nachdem welches von diesen beiden Verfahren zur Verwendung gelangte, hat man dann entweder eine Lösung A von Kampfer in Petroläther oder B von Kampfer in Benzin. Die Bestimmung des Kampfergehaltes der Lösungen erfolgt nun auf folgende Weisen:

1. Polarimetrische Methode.

Lösung A: Um Verluste zu vermeiden, wird die Flüssigkeit langsam in einer kampfergesättigten Atmosphäre verdampft. Den verbleibenden festen Rückstand löst man in Benzin und füllt auf 100 ccm auf. Die erhaltene Lösung wird im Polarimeter geprüft. Wenn α^0_D die beobachtete Drehung ist, so berechnet sich die in 100 ccm der Lösung befindliche Kampfermenge nach folgender Gleichung:

$$C = 2\cdot 51536 \frac{\alpha^0}{1} - 0\cdot 02746 \left(\frac{\alpha^0}{1}\right)^2.$$

Lösung B: B wird auf ein bekanntes Volumen gebracht und dann ebenfalls im Polarimeter geprüft. Die Berechnung des Kampfergehaltes erfolgt nach der gleichen Formel.

Bei Verwendung eines Saccharimeters muß man beachten, daß ein polarimetrischer Grad gleich 4,615 saccharimetrischen Graden ist.

2. Methode der aufeinanderfolgenden Wägungen.

Steht kein Polarimeter zur Verfügung, so liefert die folgende Methode brauchbare Resultate, wenn sie auch in Bezug auf die Genauigkeit der vorher geschilderten nicht ebenbürtig ist. Die für diese Bestimmungsform notwendigen Apparaturen sind ein Kristallisationsgefäß mit glattem Rand (⌀ 5—6 cm; Höhe 2—2,5 cm), ein Deckel oder in Ermangelung eines solchen ein gutpassendes Uhrglas, ein Exsikkator und eine Wage. Die vorliegende Kampferlösung wird soweit verdünnt, daß sie ca. 5% Kampfer enthält. 10 ccm davon läßt man in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Exsikkator verdampfen. Die Schwefelsäure verhindert hierbei die Kondensation von Wasserdampf. Beträgt das Volumen der Lösung nur noch wenige Kubikzentimeter, so bedeckt man das Kristallisationsgefäß mit dem Deckel oder Uhrglas und wägt rasch. Der Zeitpunkt der Wägung wird notiert. Dann wird die Lösung wieder in den Exsikkator gebracht und nach einiger Zeit wieder zur Wägung gebracht. In dieser Weise fährt man fort und bestimmt in regelmäßigen Zwischenräumen das Gewicht. Die erhaltenen Zahlen trägt man in ein Koordinatensystem ein und zwar die Zeiten als Abzissen und die gefundenen Gewichte als Ordinaten. Man erhält so eine Kurve, die eine sehr scharfe Krümmung besitzt, deren Ordinate genau dem im Gefäß enthaltenen Kampfergewicht entspricht.

Marqueyrol, der diese Methode prüfte fand 0,340 g, 0,260 g und 0,330 g für folgende drei von ihm hergestellte Lösungen:

Aether . . . . . =	0,120 ccm	0,120 ccm	0,120 ccm
Destilliertes Wasser =	0,184 „	0,222 „	0,178 „
Kampfer . . . . =	0,327 g	0,254 g	0,332 g

Prüft man das Verfahren vorher mit verschiedenen Lösungsmitteln durch und bestimmt außerdem die durch die Konzentration verursachten Unsicherheiten, so liefert es recht genaue Resultate.

Welche von diesen Methoden man nun auch verwendet haben mag, man muß sich immer von der chemischen Reinheit des erhaltenen Kampfers überzeugen. Im folgenden seien nun noch einige wichtige Konstanten gegeben.

Drehungsvermögen: $[\alpha]^{20^0}_D = 39{,}185^0 + 0{,}17084$ C. (Landolt)

$[\alpha]^{20^0}_D = 39{,}755^0 + 0{,}17254$ C. (Förster)

Schmelzpunkt . . 177—178°

Dichte . . . . . $\delta = 0{,}811$

Verbrennungswärme = 1402,2 c (Longuinine C. r. **107**, S. 1005).

Molekulares Brechungsvermögen = 74,43 (Kanonikof, Chim. soc. **59**, S. 590).

Kampfer gibt mit Hydroxylamin Kampferoxim ($C_{10}H_{16} = NOH$), das in Nadeln kristallisiert, bei 115° schmilzt und sich bei ca. 250° zersetzt. Die Gegenwart von Naphthalin erniedrigt den Schmelzpunkt des Kampfers beträchtlich, z. B. schmilzt ein Gemisch von 10 Molekülen Kampfer und 7 Molekülen Naphthalin bei 32,6° (Girard, Journ. de Pharm. et de Chim. **24**, S. 105).

II. Eine Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Azetanilids in Zelluloid.[2])

Seitdem die Azetate der Zellulose in der Zelluloidindustrie Anwendung gefunden haben, ist es schwierig, ja sogar oftmals unmöglich, mit den bisher üblichen

[1]) Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, S. 6735—6736 (1912).

[2]) Le Caoutchouc et la Gutta-Percha Oktober 1912.

Verfahren eine exakte Bestimmung des Azetanilids im Zelluloid vorzunehmen. Da bei der Hydrolyse des Azetanilids gleichzeitig eine Verseifung der Azetatzellulose stattfindet, so ist die Menge der durch Destillation in Gegenwart von Phosphorsäure erhaltenen Essigsäure zu groß. Bei der im folgenden beschriebenen Methode treten derartige Störungen nicht auf, und das Verfahren liefert gute Resultate. Die Grundlagen für diese neue Bestimmungsform des Azetanilids bilden nachstehende drei Reaktionen:

1. Hydrolyse des Azetanilids mittels einer Lösung von kaustischer Soda in der Wärme:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + NaOH = CH_3 \cdot COONa + C_6H_5 \cdot NH_2$$

2. Diazotierung des gebildeten Anilins:

$$C_6H_5NH_2(HCl) + NaNO_2 + HCl = NaCl + C_6H_5N = NCl + 2\,H_2O$$

3. Kuppelung des Diazoniumchlorids mit β-Naphtholdisulfosaurem Natrium (2, 6, 8) nach der Gleichung:

$$C_6H_5N = N \cdot Cl + HO\text{-}C_{10}H_5(SO_3Na)_2 = C_6H_5\text{-}N = N\text{-}C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$$

Die so gebildete Verbindung ist ein orangeroter Farbstoff, dessen wässrige Lösung gegen Säuren und Alkalien nicht merkbar empfindlich ist.

Zur Ausführung dieser Bestimmungsform des Azetanilids werden folgende Reagentien benötigt:

1. Eine Lösung, die sich zusammensetzt aus: 10 g reinem Anilin und 30 g (= ca. 25 ccm) reiner Salzsäure von 22° Bé. Das ganze wird mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
2. Eine Lösung von 33‰ Natriumnitrit.
3. Jodstärkepapier.
4. Eine Lösung von 37,5 g reinem β-Naphtholdisulfosaurem Natrium (2, 6, 8) und 15 g reiner kaustischer Soda, die man mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
5. Außerdem ist eine Kältemischung notwendig, die man sich folgendermaßen bereitet: 1000 g gemahlenes Eis auf 330 g Salz oder 800 g schwefelsaures Natrium auf 500 g Handelssalzsäure.

Die Bestimmung selbst kann in einem Kolorimeter vorgenommen werden, es genügt aber auch, wenn man zu diesem Zwecke zwei übereinstimmend kalibrierte Büretten verwendet. In eine von beiden gibt man 100 ccm der Vergleichslösung und in die andere ein gleiches Volumen der zu prüfenden Flüssigkeit. Dann setzt man die beiden Büretten auf weißen Grund nebeneinander und betrachtet sie von oben. Durch Abfließenlassen der einen der beiden Lösungen gelingt es leicht Gleichheit in der Farbennuance herbeizuführen. Der Gehalt der zu prüfenden Lösung berechnet sich aus den Höhen der beiden Flüssigkeitssäulen, da die Farbstoffmengen der Lösungen zu den gefundenen Zahlen im umgekehrten Verhältnis stehen.

Hat man also in einem Zelluloid den Gehalt an Azetanilid zu bestimmen, so ist der Gang der Untersuchung folgender: 10 g feingeraspeltes Zelluloid werden mit einer 25-prozentigen Lösung von kaustischer Soda in einem Rundkolben der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei vollzieht sich die Hydrolyse des Azetanilids (Reaktion 1) und der Kampfer und das entstandene Anilin werden, nachdem sie einen langen Liebigkühler durchlaufen haben, in einer gekühlten Vorlage gesammelt. Dann versetzt man das Destillat mit 10 ccm Salzsäure von 22° Bé und schüttelt mit Benzin den Kampfer aus. Die saure Flüssigkeit, die das salzsaure Anilin enthält, wird sodann in einen Meßkolben übergeführt und auf 500 ccm aufgefüllt. Man erhält so die Lösung X von unbekanntem Gehalt. 50 ccm dieser Lösung X werden sodann in ein Becherglas gegeben, das in einer der beiden angegebenen Kältemischungen steht, und dann läßt man aus einer Bürette tropfenweise unter ständigem Rühren die Natriumnitritlösung zufließen. Den Reaktionsverlauf verfolgt man durch die Tüpfelprobe auf Jodstärkepapier. Während der Diazotierung darf die Temperatur 0° C. nicht übersteigen. Nach Beendigung der Reaktion fügt man zu der Flüssigkeit noch 4—5 Tropfen der Nitritlösung und läßt 5—10 Minuten stehen. Für Zelluloide von normalem Gehalte an Azetanilid genügen im allgemeinen 3—7 ccm Nitritlösung. Inzwischen gibt man in ein anderes Becherglas, das ebenfalls von der Kältemischung umgeben ist, 30—35 ccm der Lösung des β-Naphtholdisulfosauren Natriums und schüttet das Diazoniumchlorid, nachdem es die vorgeschriebene Zeit ruhig gestanden hat, auf einmal unter energischem Rühren in die alkalische Flüssigkeit hinein. Sofort tritt eine schöne orangerote Färbung der Lösung auf, deren Intensität von dem Gehalt des zu prüfenden Zelluloids an Azetanilid abhängt. Nachdem man dann das Becherglas, das zur Diazotierung gedient hatte, mit Wasser gut ausgewaschen hat, vereinigt man das Waschwasser und die Farbstofflösung in einem Meßkolben und füllt mit destilliertem Wasser auf einen Liter auf.

Dieselben Operationen wiederholt man sodann mit 50 ccm der Lösung T des salzsauren Anilins, entsprechend einer Lösung von $\frac{135 \times 10}{93} = 14{,}494$ g Azetanilid pro Liter. Die so erhaltene Farbstofflösung wird gleichfalls auf 1000 ccm verdünnt.

Tritt die Bildung eines Niederschlags auf, so läßt sich durch Zusatz von etwas Alkohol zu der Flüssigkeit (vor der Verdünnung auf einen Liter) leicht klare Lösung erzielen.

Die Färbungen der beiden Lösungen werden in der bereits beschriebenen Weise verglichen. Ist a die Höhe der Flüssigkeitssäule von T und b diejenige der Lösung X von unbekanntem Gehalt, so berechnet die Menge des Azetanilids x in dem zu prüfenden Zelluloid nach der Gleichung:

$$\frac{10\text{ g} \times x\text{g}}{100\text{ g}} \times \frac{50\text{ ccm}}{500\text{ ccm}} \times b = \frac{14{,}494\text{ g} \times 50\text{ ccm}}{1000\text{ ccm}} \times b$$

und demnach $x = \frac{72{,}47 \times a}{b}$

Die angegebene Methode läßt sich leicht ausführen und führt auch schneller zum Ziele als die bisher gebräuchliche. Die Vergleichslösung aus T braucht natürlich nicht jedesmal frisch hergestellt zu werden. Es genügt, wenn man sie vor Licht geschützt, in einer verschlossenen Flasche aufhebt.

Referate.

Pietrusky: Die Industrie der „Naval Stores" in den Vereinigten Staaten. (Die chem. Industrie.)

Unter „Naval Stores" werden in den Ver. St. die Erzeugnisse der Terpentinöl-Industrie, also Terpentinöl und Harz, auch Holzteer und -Pech verstanden; der Name rührt von der früheren Verwendung der Produkte auf Schiffen her. — Gegenwärtig steht Florida an der Spitze der Produktion, es folgen Georgia, Alabama, Mississippi, Louisiana, North Carolina, South Carolina und Texas; der hauptsächlich in Betracht kommende Baum ist die langblätterige Gelbfichte (longleaf yellow pine, Pinus palustris). Der gewonnene Saft kommt in eine Destillations-Kupferblase, die am Boden mit einer Entleerungsvorrichtung versehen und oben durch einen abnehmbaren Deckel verschlossen ist, der mit einer Kondens-Schlange in Verbindung steht; die Blase ist in Ziegelwerk eingemauert und wird von unten erhitzt. Die Blase faßt etwa 3100 Liter und wird zu $^1/_8$ bis $^1/_2$ beschickt, dann langsam erwärmt, um zunächst das Harz ganz flüssig zu machen, worauf man möglichst viel der beigemischten Verunreinigungen von oben abschöpft; nachdem die Blase dann verschlossen und mit der Vorlage verbunden ist, wird die Erwärmung vorsichtig fortgesetzt, um Schaumbildung infolge des beigemengten Wassers zu vermeiden. Das Terpentinöl geht bei 150--160° über. Das in der Vorlage aufgefangene Oel und Wasser werden durch Absitzen von einander geschieden, worauf das Oel in eichene Fässer abgezogen wird; der in der Blase verbliebene Rückstand ist das Harz des Handels.

Das Terpentinöl wird seiner Farbe nach als „water white" (wasserhell), „standard" (normal), „off one shade" (um eine Nüance schlechter), „off two shades (um zwei Nüancen schlechter) und „off three shades" (um drei Nüancen schlechter) unterschieden: die letzterwähnte Sorte ist nicht marktfähig. Das chemische Büro des Washingtoner Ackerbaudepartements hat kürzlich angeraten, folgende Handelsmarken zu unterscheiden: a) Normalterpentin oder Terpentin Nr. 1 muß bei 20° ein spezifisches Gewicht von 0,862 bis 0,870 und einen Brechungsexponenten von 1,468 bis 1,476 haben; 95 Prozent müssen unterhalb 170° C. übergehen und eine Säule von nicht weniger als 200 mm muß erforderlich sein, um mit der Farbe von Lovibonds gelbem Glas Nr. 1 übereinzustimmen. Bei der Polymerisierung mit 38-N-Schwefelsäure darf der Rückstand 1% nicht übersteigen, er muß rötlich und zäh sein und sein Brechungsexponent muß bei 20° C. 1,500 bis 1,520 betragen, b) Terpentin zweiter Qualität oder Nr. 2 muß bei 20° ein spezifisches Gewicht von 0,862 bis 0,875 und einen Brechungsexponenten von 1,468 bis 1,480 haben; 90% müssen unterhalb 170° übergehen und eine Säule von nicht weniger als 100 mm muß obigem Glas entsprechen; der Polymerisierungsrückstand darf 1% nicht übersteigen und muß einen Brechungsexponenten von nicht weniger als 1.5 haben. c) Terpentin dritter Qualität oder Nr. 3 muß bei 20° C. ein spezif. Gew. von 0,865 bis 0,880 und einen Brechungsexponenten von 1,468—1,485 haben; 60% müssen unterhalb 170° C. übergehen und eine Säule von nicht weniger als 50 mm muß der Farbe von Lovibonds gelbem Glas entsprechen. Der Polymerisierungszustand darf 1% nicht übersteigen und muß einen Brechungsexponenten von nicht weniger als 1,5 haben. Das Harz wird auf Grund seiner Farbe, das zwischen hellem Weiß und dunklem Braunschwarz variiert, in zahlreiche Sorten geschieden. Die besten Sorten sind W. W. (= winter white, Winterweiß) und W. G. (= window glass, Fensterglas); die andern immer dunkler werdenden Sorten werden mit N, M, K, J, H, G, F, E, D und B bezeichnet. — Den hauptsächlichsten Markt für die „Naval stores" bildet Savannah im Staate Georgia. Das Geschäft wird vollständig von der American Naval Stores Co. beherrscht. — Die Preise unterliegen bedeutenden Schwankungen, infolge der starken Spekulation; im Jahre 1911 bewegte sich der Preis für 1 Gallon Terpentinöl in Savannah zwischen $44^1/_2$ Cents und 1,07 Dollars, im Jahre vorher bildeten $55^1/_4$ Cents und $77^3/_4$ Cents die Grenze.

Der Markt für Harz wird von den jeweiligen Terpentinpreisen wenig oder gar nicht beeinflußt, er hat in den letzten Jahren besonders für die schlechteren Sorten eine stark steigende Tendenz gehabt; es liegt dies daran, daß mit der neuen Zapfmethode und verbesserten Destillation geringere Mengen von minderwertigem Harz auf den Markt kommen. — Als Konkurrent des Terpentinöls erscheint seit einigen Jahren in zunehmender Menge das „Holzterpentinöl", das durch Destillation oder Extraktion aus Baumstumpfen, Holzabfällen oder Sägemehl gewonnen wird. -s.

J. Marcusson und G. Winterfeld: Bernsteinersatzmittel und ihre Erkennung. (Mitt. Mat.-Prüf.-Amt.)

Der in Ostpreußen geförderte Bernstein wird entweder als solcher für Schmucksachen etc. verwendet oder er wird (besonders unreine Stücke und Abfälle) auf Bernsteinkolophonium verarbeitet, um in der Lackindustrie Verwendung zu finden. Zu diesem Zwecke wird der Bernstein geschmolzen und einige Zeit auf etwa 380° C. erhitzt, wobei flüchtiges Oel (sog. Bernsteinöl) und Bernsteinsäure überdestilliert; der Destillationsrückstand (B.-Kolophonium) ist in organischen Lösungsmitteln (z. B. Terpentinöl), auch in fetten Oelen auflösbar und daher für die Lackindustrie zu verwenden. — Als Ersatzmittel des ungeschmolzenen Bernsteins kommen in Betracht: Zelluloid, gefärbtes Glas, Kolophonium und Kopal, besonders der sehr harte Zanzibarkopal. In Kajeputöl ist Kopal zum größten Teil löslich, Bernstein größtenteils (bis auf etwa 14 Prozent) unlöslich. Zweckmäßig erhitzt man 2 g feingepulverte Probe mit 25 ccm Kajeputöl 10 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden, filtriert nach dem Erkalten durch ein Faltenfilter und versetzt das Filtrat mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Schwerbenzin. Bei Anwesenheit von Kopal tritt Fällung ein, bei reinem Bernstein nur leichte Trübung. Ebenso wie Zanzibarkopal verhalten sich auch Kauri-, Manila-, Kongo-, Leone-, Brasilkopal und der sog. Domingobernstein, der ein echter Kopal ist. Preßbernstein wird durch Zusammenpressen kleinerer, an sich minderwertiger und schwer zu verarbeitender Bernsteinstückchen unter hohem hydraulischen Druck (bis zu 3000 Atmosphären) und gleichzeitiger Erwärmung gewonnen: es kommen sowohl durchsichtige wie auch getrübte Stücke in den Handel. Erstere unterscheidet man (nach O. Helm) von natürlichem Bernstein folgendermaßen: hält man ein (poliertes) Stück gegen das Licht, so erscheint es nicht gleichmäßig, vielmehr ist das ganze Innere mit wellenförmigen Schlieren durchsetzt, was besonders gut beim Drehen des Stückes zu beobachten ist. Im pulverisierten Licht zeigt natürlicher Bernstein zwischen gekreuzten Nicols schwach hervortretende Interferenzfarben, die bei Drehung um 90° in die komplementäre, bei Drehung bis 180° wieder in die ursprüngliche Farbe übergehen. Preßbernstein zeigt stets lebhafte Interferenzfarben neben einander und oft durcheinander gemischt — für nicht völlig durchsichtigen Bernstein ist die von Klebs angegebene mikroskopische Untersuchung vorzuziehen; natürlicher Bernstein zeigt dabei runde, ovale oder längliche Hohlräume, die bei Preßbernstein zusammengedrückt erscheinen. Als Ersatz für Preßbernstein kommt gehärteter Kopal in Betracht; das Härten der Harze erfolgt in der Regel durch Erhitzen mit Aetzkalk, Magnesia oder Zinkoxyd (wobei sich harzsaure Salze bilden, welche eine härtere Beschaffenheit des Materials und höheren Schmelzpunkt bedingen), oder man führt die freien Harzsäuren in Harzester über oder man oxydiert die Harze durch Luft oder Sauerstoff bei höheren Wärmegraden. Diese Verfahren finden aber nur in der Lackindustrie Anwendung. Zur Verwendung für Schmucksachen findet ein Verfahren von Spiller (D. R.-P. 207 744) Anwendung, wobei der Oelgehalt der Kopale etwas verringert wird; man erhitzt z. B. 1 kg Zanzibarkopal in einem 2 Liter Autoklaven mit einem Liter Wasser und 5 g Bernsteinsäure solange, bis der Druck 20 Atmosphären beträgt, erhält den Druck 48 Stunden aufrecht und befreit nach dem Erkalten die stark wasserhaltigen Stücke noch durch vorsichtiges Erwärmen, zuerst auf 40—50°, dann auf 100° und schießlich auf 130° vom aufgenommenen Wasser. Solch gehärtete Kopale verhalten sich gegenüber Kajeputöl wie echter Bernstein, dagegen lassen sie sich auf Grund ihrer niedrigen Esterzahl und höheren Säurezahl unschwer vom Bernstein unterscheiden.

	Esterzahl	Säurezahl
Bernstein	71—112	15—35
Gehärteter Kopal	8,2—9,4	56,2—71,4

Zur Bestimmung der Säurezahl werden 3—4 g feingepulvertes Harz mit 200 ccm Benzol-Alkohol (1 : 1) kurze Zeit am Rückflußkühler im Sieden erhalten; nach dem Erkalten titriert man mit $^1/_{10}$ N-alkoholischer Lauge bei Gegenwart von Phenolphthalein. — Einfacher noch als durch Bestimmung der Esterzahl läßt sich gehärteter Kopal vom Bernstein durch Ermittlung des Schwefelgehaltes unterscheiden; sämtliche geprüften gehärteten Kopale erweisen sich als nahezu schwefelfrei. Bernstein dagegen enthält beträchtliche Mengen (0,34—0,42 Prozent) Schwefel. Erhitzt man ein Stückchen Schwefel in Glasröhren, so bildet sich Schwefelwassertoff, welcher befeuchtetes Bleipapier schwarz färbt; bei gleichartiger Behandlung von gehärtetem Kopal bleibt das Bleipapier ungefärbt. —s.

Paul Alexander: „Zur Frage der Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk" (Chem.-Ztg. 36, 1289—1291, 1340—1342 und 1358—1359).

Verfasser hält die Einwände, die er gegen die Versuche von Hinrichsen und Kindscher erhoben hat, aufrecht und weist darauf hin, daß Hinrichsen und Kindscher nicht berechtigt waren, den in Azeton unlöslichen und nicht an anorganische Stoffe gebundenen Schwefel seiner ganzen Menge nach als Vulkanisationsschwefel anzusehen. Die nach dem Verfahren von Hinrichsen und Kindscher aus stark alkalischer Lösung ausgefällten Produkte müssen alkalihaltig sein, und geben darum eine Asche, die besonders geeignet ist, Vulkanisationsschwefel zurückzuhalten. — Alexander berichtet sodann über eine eingehende Nachprüfung des Hinrichsen und Kindscherschen Verfahrens mit 5 verschiedenen Materialien, die sich Verfasser aus technisch reinem Parakautschuk und Schwefel selbst darstellte, und die sich nur durch ihren verschiedenen Gehalt an Vulkanisationsschwefel und an freien Schwefel voneinander unterschieden. Die Ergebnisse der Versuche führen Alexander zu folgenden Schlüssen: Bei den von Hinrichsen und Kindscher angegebenen Versuchsbedingungen tritt nicht nur keine Entschwefelung des vulkanisierten Kautschuks, sondern im Gegenteil eine schnell fortschreitende Erhöhung des Vulkanisationsgrades ein, wenn das vorhandene Natriumhydroxyd allein nicht genügt, um allen vorhandenen freien Schwefel zu binden. Ist überschüssiges Aetznatron zugegen, so wird der Gehalt des Produktes an Vulkanisationsschwefel etwas herabgesetzt, wenn man den gesamten



in Azeton unlöslichen und nicht an Mineralstoffe gebundenen Schwefel als Vulkanisationsschwefel ansieht. Diese Verminderung des Gehaltes an Vulkanisationsschwefel ist unabhängig von der gleichzeitigen Gegenwart von Schwermetallen wie Zink, Kupfer, Eisen. Sie wird ausschließlich dadurch bedingt, daß das überschüssige Aetznatron den in Form einer azetonunlöslichen Modifikation vorhandenen Schwefel aufnimmt. Auf den tatsächlich an Kautschuk gebundenen Schwefel wirken NaOH oder schwefelaufnehmende Metalle wie Magnesium und Kalzium weder allein, noch bei Gegenwart von Schwermetallen ein. Unter den von Hinrichsen und Kindscher angegebenen Versuchsbedingungen findet ein teilweiser Zerfall oder eine Depolymerisation des vulkanisierten Kautschuks unter Bildung azetonlöslicher Stoffe statt. Dieser Zerfall beruht aber ausschließlich auf einer Wärmewirkung, nicht auf einer chemischen Reaktion zwischen dem Vulkanisationsschwefel und dem Alkali; denn der an Kautschuk gebundene Schwefel bleibt trotz der Gegenwart von viel überschüssigem NaOH bei den azetonlöslichen Stoffen. Ditmar.

D. Spence und J. Young: „Vergleich einiger Methoden zur Bestimmung des Schwefels in vulkanisiertem Kautschuk mit besonderer Berücksichtigung der elektrolytischen Oxydation" (Journ. Industr. Engin. Chem. 4. 413—417).

Die Verfasser studierten das Verhältnis der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in vulkanisiertem Kautschuk zueinander. Nach ihnen ist die einfachste und genaueste Methode die elektrolytische Oxydation, wenn sie mit dem Prozeß der volumetrischen Schwefelsäurebestimmung mit Bariumchromat oder Benzidin verbunden wird. Nach Spence und Young ist das Verfahren gleichzeitig für 6 Proben folgendes: Etwa 0,5 g der Proben werden in ein Jenaer Becherglas von 200 ccm Inhalt gebracht, mit konzentrierter HNO_3 (Dichte 1,4) bedeckt; es wird auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, bis die Reaktion beginnt, dann das Becherglas vom Wasserbad weggenommen, eventuell mit Wasser gekühlt. Ist die Lösung vollendet (nach 2—3 Min.), so spült man das bedeckende Uhrglas mit 30 ccm rauchender HNO_3 (Dichte 1,5) ab und schickt zwischen Platinelektroden einen Strom von 3 Amper und 6—8 Volt durch die Lösung. Bei weichem Gummi von hohem Kautschukgehalt dauert die Analyse 2—3 Stunden, bei Hartgummi mit niedrigem Kautschukgehalt $^3/_4$—1 Stunde. Die Elektroden werden mit Wasser gewaschen, dann wird 1 g reines Na_2CO_3 zugefügt, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, der Rückstand wird mit konzentrierter HCl angefeuchtet, nochmals zur Trockene eingedampft, soll dann salpetersäure- und nitratfrei sein, wird in Wasser gelöst, eventuell filtriert und die Lösung wie üblich mit $BaCl_2$ behandelt.

R. Ditmar.

Ed. Marckwald und Fr. Frank: Untersuchungen an Kautschucken.

Aus Kamerun gingen eine große Anzahl von Proben ein. Zunächst wurden für die Landeskulturanstalt 6 Proben untersucht, welche vergleichsweise nach verschiedenen Verfahren mit verschiedenen Koagulationsmitteln aufbereitet waren. Ein Teil dieser Proben erwies sich als mittlere bis gute Kickxiaqualität, welche bei zweistündiger Vulkanisation Platten ergab, aus denen ausgestanzte Normalringe erst bei einer Dehnung um über 900 pCt. zum Bruch gingen und hierbei eine Bruchlast bis 36,5 Kilo erforderten. Die besten Werte von diesen 6 Vergleichsprodukten ergab die Probe, welche mit Tannin aufbereitet war, ihr etwa gleichwertig war die Probe, welche bei Gegenwart von Kalaitin mit Tanin aufbereitet worden war und die dann folgende Qualität war mit Formalin abgeschieden. Auf die Einzelheiten der Koagulationsverfahren kann an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Tanin hat sich auch sonst vielfach für die Aufbereitung des Kickxiakautschuk eingeführt, und es ist auch als ein relativ gutes Mittel anzusprechen, wenngleich ausdrücklich hervorgehoben werden muß, daß das Tanin sich nicht für die Aufbereitung des Kickxiakautschuks ganz allgemein ohne weiteres eignet, vielmehr zeigt es sich auch hier wieder, daß andere Lagen andere Koagulationsmittel gebrauchen, außerdem wird relativ viel Tanin zur Aufbereitung gebraucht. 9 weitere Proben gingen von der Kamerun Kautschuk Co. ein, sie waren im Verfolg einer Korrespondenz mit uns nach verschiedenen Arbeitsweisen dargestellt. Alle diese 9 Proben waren von guter Beschaffenheit und ergaben durchaus gute Kautschukwaren bei der Verarbeitung; als Koagulationsmittel wurde vergleichsweise gebraucht Purub (heiß), der Saft der wilden Zitrone (heiß), basisches Salz, Kalziumphosphat und Zitronensäure (heiß), Formalin (heiß), Purub kalt, Purub kalt in anderer Konzentration, Formalin Doppeltopfverfahren und Formalin kalt. Bei dem warmen Verfahren wurde stets nach den Angaben von Frank-Marckwald so gearbeitet, daß im bleistiftstarken Strahl die mit dem Koagulationsmittel versetzte Milch in einen großen Ueberschuß von stark siedendem Wasser eingegossen wurde. Die Koagulationen gingen fast in jedem Falle schnell vor sich und die hergesandten Proben waren demnach, wie dies bereits oben gesagt ist, von durchgehends guten äußeren Eigenschaften. Bei der Verarbeitung ergab sich als beste Probe diejenige, welche mit dem Saft der wilden Zitrone nach dem warmen Verfahren hergestellt war, ihr annähernd gleichartig ist das Produkt, welches mit basischem Salz hergestellt wurde und in der Kernigkeit überlegen, in der Elastizität etwas geringwertiger ist das mit Formalin heiß hergestellte Produkt. Danach kommt etwa gleichwertig Purub heiß und kalt und die Kautschukprobe nach dem Doppeltopfverfahren mit Formalin. Annähernd diesen letzteren gleichartig ist wieder die Probe mit Formalin kalt und die andern Proben sind dann etwas geringwertiger. Eine solche Vergleichsarbeit gibt für die Erprobung eines geeigneten Aufbereitungsverfahrens einen guten Aufschluß und wird es sich empfehlen, an weiteren anderen Stellen derartige Arbeiten vorzunehmen. In einigen Pflanzungen ist dies bereits geschehen. Ein detaillierter Bericht ist gleichfalls im Archiv des Kolonialwirtschaftlichen Komitees niedergelegt. Aus Kamerun ging weiter eine mit Tanin koagulierte sauber aufbereitete Probe ein, welche eine gute Mittelqualität der Aufbereitungsweise entsprechend darstellt. Von anderer Seite ging eine Probe nach dem gleichen Verfahren kalt aufbereitet ein, welche gleichfalls etwa denselben Wert zeigt. Aus einer anderen Pflanzung gingen ohne genaue Angabe der Aufbereitungsweise, jedoch mit der Wahrscheinlichkeit, als ob Kalk oder Magnesiamilch zur Aufbereitung verwandt sei, 4 Proben ein, welche sich trotz eines verhältnismäßig wenig guten Aussehens als durchaus erstklassige Kickxiakautschuke erwiesen,

(Aus dem Bericht der „Kautschuk-Zentrale für die Kolonien".)

Bücher-Besprechungen.

Die Weberei. Von Professor **Ernst Gräbner.** Mit 704 Abbildungen. Preis gebunden 7,50 Mk. (Leipzig 1912, Dr. Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung.)

Die Herstellung der verschiedensten Textilerzeugnisse geschieht heute in der Regel durch Maschinenbetrieb, nur in einzelnen Fällen findet man noch die Handweberei im Hausbetriebe vor. Durch den Maschinenbetrieb wird die Produktion erhöht, die Verkaufspreise sinken und die wesentlich gesteigerte Produktion zwingt zum Aufsuchen neuer Absatzgebiete. Die dadurch entstehende scharfe Konkurrenz, wie auch die wechselnden Ansprüche und der verfeinerte Geschmack spornen dazu an, die Leistungsfähigkeit fortgesetzt zu erhöhen, wodurch ein Spezialisieren der Betriebe stattfindet. Nicht nur der Fabrikant, sondern auch die höheren und niederen Beamten bis zum letzten Arbeiter herab werden Spezialisten, die ihre Tätigkeit aber erst dann erfolgreich gestalten können, wenn sie über gute allgemeine Textilkenntnisse verfügen. Nur ein gutes Ineinandergreifen aller Faktoren gewährleistet den Erfolg, der nur dort auf die Dauer möglich ist, wo Fabrikant und Angestellte eine gute textile Allgemeinbildung haben. Diese zu vermitteln ist der Zweck vorliegenden Werkes, aus dessen reichem Inhalt nur das Wichtigste hervorgehoben werden kann. Der erste Teil befaßt sich mit den Textilrohstoffen. Er beginnt mit den mineralischen Rohstoffen, Asbest, Glas und Metalle, behandelt dann die pflanzlichen Rohstoffe (Baumwolle, Kapok, Flachs, Hanf, Jute, Nessel, Kokosfaser, Stroh, Holz, Kautschuk, Torf, usw.) und geht dann über zu den tierischen Rohstoffen. Dieser Teil befaßt sich mit den Eigenschaften und der Behandlung der Wolle für die Streichgarn- und Kammgarnspinnerei, unterrichtet uns weiter über die Kunstwollgarne, ferner über die Seiden, Kunstseiden und Papiergarne und den Unterscheidungsmerkmalen der vielen verschiedenen Gespinste. Der zweite Teil gibt Auskunft über die verschiedenartigen Numerierungen der Garne, bringt ferner die in der Fabrikation am meisten zur Verwendung kommenden Berechnungen für den Materialbedarf an Ketten und Schuß und die Berechnungen für die Herstellung der Gewebe. Der dritte Teil behandelt die Fadenverkreuzung (Bindungstechnik). Zunächst werden die Unterscheidungsmerkmale der Textilerzeugnisse besprochen, dem allgemeine Ausführungen über die Bindungslehre der Webwaren folgen. Dann schließen sich an ausführliche Kapitel über die Grundbindungen (Leinwandbindungen, Köperbindungen, Atlasbindungen) abgeleitete Bindungen (Ripsbindung, Würfelbindung unreine Atlasbindung), das Neuordnen der Köperbindungen, durchbrechende, ineinandergeschobene, aneinandergelegte oder zusammengesetzte schachbrettartige, geschmückte oder Fantasiebindungen, schattierende Bindungen, ferner über Musterungen durch verschiedenfarbiges Material, über die Garndrehung und deren Einfluß auf das Aussehen der Gewebe, den Blatteinzug und die Hohlschußbindungen. Ein weiterer reichhaltiger Abschnitt befaßt sich mit den Bindungen mit mehr als einer Ketten- oder Schusorte, aus den wir nun folgende Abteilungen hervorheben wollen: Doppelstoffbindungen mit fester Verbindung, dieselben mit Steppfäden, drei- und mehrfache Gewebe in fester Verbindung, dieselben als Warenwechsel, Bindungen für lancierte und broschierte Gewebe, damastähnliche Gewebe, Damastgewebe, Damsségewebe, Bindungen für Samt- und Plüschgewebe, Doppelsamt und Doppelplüsch, Moquette- und Teppichbindungen, doppelt gewebte Moquettes, Erkennungszeichen für Doppelmoquettes, Schaftdoppelmoquettes, Axmister- und Smyrnateppiche, Gobelingewebe, Schling- oder Dreherbindung, Jacquarddreher, Scheindreherbindungen, Häkelstabmuster, Schlagen der Jaquardkarten, Kartenschlag für die Hodgson-Schaftmaschine. Im vierten Teil werden die für die Vorbereitung der Ketten- und Schußgarne vorzunehmenden Arbeiten, Spulen oder Treiben der Kettengarne, Scheren, Leimen oder Schlichten der Ketten, Aufbäumen der Ketten und das Spulen des Schußgarnes beschrieben. Der fünfte Teil behandelt das Weben selbst und die Vorbereitungen dazu. Erwähnt seien nur die Abschnitte über das Einziehen oder Andrehen der Fäden, Aufspannen und Ablassen der Kette, Bewegung der Kettenfäden bei Schaft- und Jacquardwebstühlen,

Eintragen und Anschlagen des Schusses, Wechseln der Schützen, Aufwickeln der fertigen Ware, Breithalten der Ware, Herstellung von Broschiergeweben, ferner der Antrieb des mechanischen Webstuhles, Webstühle mit automatischer Schützen- und Spulenauswechselung, Kettenfadenwächter mit Lamellen, Kettenfadenwächter (elektrisch). 704 klare und sehr gut wiedergegebene Abbildungen erleichtern das Verständnis des Textes und ein sehr reichhaltiges alphabetisches Sachregister ermöglicht ein rasches Auffinden einzelner Textstellen, so daß das Buch auch als Nachschlagewerk für die Praxis hervorragend geeignet ist. Zu den Vorzügen des Inhaltes gesellen sich eine gute Ausstattung und ein mäßiger Preis, so daß das Buch allen Interessenten aufs wärmste empfohlen werden kann.

Materialienkunde der Textilindustrie. Die Rohmaterialien und deren Verarbeitung zu Gespinsten. Von **Bernard Kozlik,** Professor an der k. k. Fachschule für Textilindustrie in Wien. Mit 32 Textfiguren. — Verlag von Alfred Hölder in Wien. 1912. — Preis Mk. 1.30.

Verfasser gibt zunächst einen ganz gedrängten Ueberblick über die von der Natur gelieferten pflanzlichen, tierischen und mineralischen Rohstoffe, ferner (ebenfalls ganz kurz) über die künstlichen Faserstoffe und wendet sich dann dem Verspinnen der Materialien zu. Den Schluß des handlichen und übersichtlichen Büchleins bildet eine Anleitung zur Untersuchung und Erkennung der verschiedenen Spinnereiprodukte. -s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent Nr. 253845 vom 28. IV. 1912. „Vernisol" Société Anonyme, Fabrique de Vernis et Produits Isolants Pour l'Industrie Electrique in Vevey (Schweiz). Verfahren, um das Gelatinieren von Holzöl beim Erhitzen zu verhindern. Man gibt dem Holzöl Naphthensäuren bei. K.

D. R.-Patent Nr. 253984 vom 21. II. 1911. Dr. Francesco Rampichini in Rom. Zelluloidlösung in Azeton als Klebemittel für faserige und poröse Stoffe. Die Anwendung einer Lösung von Zelluloid in seinen verschiedenen Lösungsmitteln als Klebstoff, insbesondere für faserige oder poröse Stoffe, wie Gewebe, Leder usw., ist schon bekannt. Die auf diese Weise vereinigten Ränder sind jedoch zu steif und für solche Gegenstände nicht gut brauchbar, die sehr biegsam und geschmeidig sein müssen, wie z. B. die verschiedenen Bekleidungsgegenstände. Ein anderer Nachteil der Zelluloidlösungen besteht in der außerordentlichen Erschwerung des Klebverfahrens wegen der überaus raschen Trocknung des Klebmittels. Um diese erheblichen Unzuträglichkeiten zu beseitigen, wird gemäß der Erfindung einer Zelluloidlösung in Azeton im Verhältnis von etwa 10 Prozent Zelluloid oder mehr ungefähr 2 Prozent einer besonderen Substanz zugesetzt, die in folgender Weise erhalten wird. In 100 l Azeton werden ungefähr 20 kg dunkler oder heller Gummilack (Schellack) eingetragen, und das Gemisch wird innerhalb zweier Tage sechs- oder siebenmal bei einer Temperatur von etwa 30° bewegt. Die dekantierte Flüssigkeit ist eine Lösung einer besonderen Substanz, deren Eigenschaften bisher noch niemals beschrieben worden sind, und die sich in der gewonnenen Flüssigkeit im Verhältnis von ungefähr 2 Prozent befindet. Die erwähnte Substanz hat große Elastizität und Schmiegsamkeit und Eigenschaften, die von denen des Gummilackes, aus dem sie hergestellt ist, wesentlich verschieden sind. Dieser Lösung wird das Zelluloid in den oben erwähnten Verhältnissen hinzugefügt, und man erhält so ein Klebmittel, das die Stoffe und das Leder vollkommen zusammenzukleben vermag und die Ausführung von Verbindungen mit der größten Leichtigkeit gestattet, da sein Austrocknen nicht so außerordentlich rasch erfolgt, während die erhaltenen Verbindungen sehr schmiegsam sind. Mittels dieses Klebstoffes ist es möglich, Transmissionslederriemen, die der dauernden Wirkung der Feuchtigkeit oder des Wassers vollkommen widerstehen, ferner Lederschuhe ohne Naht u. dgl. herzustellen. K.

D. R.-Patent Nr. 254212 vom 8. III. 1912. Dr. Ing. Friedrich Bub in Eilenburg. Verfahren zur Konservierung von Hölzern. Das Verfahren besteht in einer aufeinanderfolgenden Imprägnierung der Hölzer mit einer Lösung der Kalziumsalze von Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Anthrazen usw.) oder Gemischen derselben und einer Lösung von Metallfluoriden. Die Ausführung der Imprägnation selbst erfolgt zweckmäßig im geschlossenen Zylinder nach einer der üblichen Imprägniermethoden, wobei sowohl nasse wie trockne Hölzer gleich gut verwendet werden können. Als vorteilhaft hat sich folgendes Verfahren erwiesen: Die nassen oder trocknen Hölzer werden in den Imprägnierzylinder eingefahren und dieser nach erfolgter Schließung zunächst ½ Stunde evakuiert. Dann wird der Zylinder mit einer 70 bis 80° heißen 5- bis 10prozentigen Lösung von naphthalinsulfosaurem Kalzium gefüllt und letztere unter einem Druck von 6 bis 7 Atmosphären während einer Stunde ins Holz eingepreßt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Druck aufgehoben und die Flüssigkeit abgelassen. Je nach der verwendeten Holzart und der Menge der aufzunehmenden Imprägnierflüssigkeit kann nun ein viertelstündiges Evakuieren erfolgen. Hierauf wird eine ebenso heiße 1- bis 2prozentige Fluornatriumlösung in den Kessel gedrückt und ebenso lange und unter dem gleichen Druck in das Holz eingepreßt. Nach Ablassen der Lauge kann auch hier noch 10 bis 15 Minuten evakuiert werden. Der Kessel wird dann entleert und mit neuem Material beschickt. Die imprägnierten Hölzer werden hierauf getrocknet. Die Imprägnierung kann auch in umgekehrter Reihenfolge und in der Kälte vorgenommen werden. In geeigneten Fällen kann auch eine Tränkung der Hölzer durch aufeinanderfolgendes Kochen in offenen Gefäßen erfolgen. Um jedoch zu erreichen, daß die Umsetzung in Kalziumfluorid nicht nur in den obersten Schichten des Holzes vor sich geht, sondern auch bis tief ins Innere sich erstreckt, ist unumgänglich die Anwendung von Druck erforderlich. K.

D. R.-Patent Nr. 254385 vom 26. I. 1909. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus azetonlöslicher Azetylzellulose. Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich azetonlöliche Azetylzellulosen — insbesondere beim Erwärmen — mit Leichtigkeit in Gemischen solcher Flüssigkeiten lösen, welche einzeln unter analogen Bedingungen kein oder kaum ein Lösungsvermögen besitzen. Und zwar handelt es sich hierbei nicht etwa um die bereits bei den Zellulosetriazetaten bekannte Erscheinung, daß sich diese Triazetylzellulosen in einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Chloroform oder Azetylentetrachlorid leichter lösen, wenn man einige Prozente Alkohol hinzufügt, daß aber bei Zusatz größerer Mengen Alkohols nicht mehr eine Lösung, sondern eine Fällung eintritt, sondern um ein völlig entgegengesetztes Verhalten. Während nämlich azetonlösliche Azetylzellulose in Alkohol weder in dar Kälte noch in der Wärme, ebensowenig in Benzol in der Kälte oder in der Wärme löslich ist, während der Zusatz von einigen Prozent Alkohol zum Benzol das Lösungsvermögen in keiner Weise vermehrt, löst sich azetonlösliche Azetylzellulose in einem Gemisch aus Alkohol und Benzol beim gelinden Anwärmen spielend auf. Es entsteht eine vollkommen klare Lösung, aus welcher sich beim Erkalten die Azetylzellulose in verfilzten Nadeln wieder abscheidet, so daß es gelingt, auf dtese Weise das Azetat zu reinigen und von allen unveränderten Zelluloseteilchen oder gleichzeitig gebildeten andern Azetylierungsstufen zu befreien. Typisch für alle Lösungen ist, daß sie in der Wärme vollkommen klare, leicht filtrierbare und leicht durch Streichen, Gießen oder Tauchen zu verarbeiteude Flüssigkeiten bilden, deren Viskosität und Erstarrungspunkt bezw. Trocknungsgeschwindigkeit durch Zusatz oder gleichzeitige Anwendung von eigentlichen Lösungsmitteln der betreffenden Azetylzellulose in mannigfacher Weise variiert werden können. Beispiel: 2 kg azetonlösliche Azetylzellulose werden in einer Mischung von 10 kg Alkohol und 10 kg Benzol suspendiert. Das Gemisch, welches in der Kälte unverändert bleibt, wird im Wasserbade auf 70° erwärmt, wobei die Azetylzellulose vollkommen in Lösung geht. Die dünnflüssige Lösung wird durch Filtration gereinigt und erkalten gelassen. Die Azetylzellulose scheidet sich alsdann in Form von langen, verfilzten Nadeln wieder aus. K.

D. R.-Patent Nr. 254529 vom 13. I. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von 1-Dimethylaminobuten-3 und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3. 3-Oxybutyldimethylamin und 2-Methyl-3-oxybutyldimethylamin werden mit Schwefelsäure erhitzt. Es wird z. B. 1 Teil 2-Methyl-3-oxybutyldimethylamin mit 5–10 Teilen 50%-iger Schwefelsäure 10 Stunden lang im Autoklaven auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Natronlauge übersättigt und die ungesättigte Base mit Wasserdampf abdestilliert, in bekannter Weise isoliert und nach dem Trocknen über Aetzkali durch Destillation gereinigt. Leichter und schneller erfolgt die Wasserabspaltung aus der Oxybase durch konzentrierte Schwefelsäure. Die Basen sollen zur Darstellung von Erythren und Isopren Verwendung finden. S.

D. R.-Patent 254858 vom 15. X. 1910. H. V. Walker in Newark, V. St. A. Verfahren zur Darstellung von als Lösungsmittel verwendbaren Alkylenoxyden. Das Verfahren besteht darin, daß man chlorfreie unterchlorige Säure auf Gasnaphtha oder ähnliche, stark olefinhaltige Kohlenwasserstoffe einwirken läßt und die gebildeten Chlorhydrine mit Salzsäure abspaltenden Mitteln behandelt, indem man sie beispielsweise mit einem Aetzalkali oder Erdalkali wie Natronlauge oder gelöschten Kalk destilliert. Das Gemisch der so erhaltenen Olefinoxyde besitzt verschiedene wesentliche Vorteile. Man kann bei Anwendung des Gemisches Schießbaumwolle in durchsichtigen Streifen oder Blättern erhalten, wie sie bisher nur unter Anwendung von Amylazetat als Lösungsmittel technisch erreichbar waren. Das Lösungsmittel kann ferner angewendet werden für Rohgummi, Asphalt, verschiedene Lackgummiarten, ferner für Oele, z. B. gekochtes Leinöl. S.

D. R.-Patent 254913 vom 22. II. 1912. Dr. Th. Chandelon in Fraipont, Belg. Verfahren zur Wiedergewinnung in der Luft enthaltener Alkohol- und Aetherdämpfe. Es ist gefunden worden, daß die Chlor-, Brom- und Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und aromatischen Reihe von einem Siedepunkt von über 100° C. dazu benutzt werden können, um die Luft von den Alkohol- und Aetherdämpfen, mit denen sie geschwängert ist, zu befreien. Diese Körper besitzen ein ganz erhebliches Absorptionsvermögen für Alkohol und Aether und geben diese nur langsam und schwer an den Luftstrom ab, der darüberstreicht. Infolge ihrer schwachen Dampfspannung werden sie von dem durchstreichenden Luftstrom nicht oder fast nicht mitgerissen, und infolge ihres



hohen Siedepunktes geben sie bei der Destillation den gelösten Alkohol und Aether leicht wieder ab, ohne selbst mitgeführt zu werden, und können endlich sofort nach ihrer Wiederabkühlung für eine neue Absorption verwendet werden, derart, daß die erforderlichen Einrichtungen auf ein Minimum beschränkt werden können. Wenn man z. B. Pentachloräthan oder Chlor-, Brom- oder Nitrobenzol oder die entsprechenden Derivate des Toluols benutzt, so wird in der Weise verfahren, daß die mit den Alkohol- oder Aetherdämpfen geschwängerte Luft durch irgendein mechanisches Mittel (Ventilator, Pumpe o. dgl.) in irgendeinen Absorptionsapparat getrieben und dort mit dem Lösungsmittel in innige Berührung gebracht wird. Als Absorptionsapparat können benutzt werden: Entweder ein mit Steinkugeln oder Koksstücken gefüllter Turm, zu dem das Lösungsmittel oben zufließt, während die Luft von unten nach oben durchstreicht, oder eine Etagenkolonne, ähnlich den bekannten Destillierkolonnen, bei der das Lösungsmittel von oben bis unten von Etage zu Etage fließt, während die Luft im entgegengesetzten Sinne von unten steigt und in jeder Etage durch die darauf befindliche Flüssigkeit durchstreicht, oder eine Reihe geschlossener, vorteilhaft in Kaskaden angeordneter, das Lösungsmittel enthaltender Behälter, durch die die Luft in Blasen aufsteigt; überhaupt jede Einrichtung, die eine innige und wiederholte Berührung der Luft mit dem Lösungsmittel gestattet. Das Lösungsmittel, das auf diese Weise die Alkohol- und Aetherdämpfe aufgenommen hat, wird hierauf in einen Destillierapparat gebracht, dort nach und nach auf 100° C. erwärmt und bis zur völligen Abdestillation des Alkohols und Aethers auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird es für eine neue Absorption benutzt. Das Alkohol- und Aetherdestillat wird in bekannter Weise rektifiziert. S.

D. R.-Patent Nr. 255519 vom 15. III. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Diolefinen. Man erhält Diolefine von großer Reinheit und in guter Ausbeute, wenn man Dihalogenparaffine oder Monohalogenalkylene oder auch Halogenalkohole und deren Ester mit Stoffen erhitzt, welche aus den genannten Verbindungen katalytisch Halogenwasserstoff oder bei Verwendung der Halogenalkohole bezw. deren Ester Halogenwasserstoff und Wasser bezw. die in den Estern enthaltennn Säuren abspalten. Als solche Mittel sind z. B. Barium-, Nickel- oder Bleichlorid oder Tonerde zu nennen. Um eine Wiedervereinigung des entstandenen Diolefins und des frei entweichenden Halogenwasserstoffs zu vermeiden, arbeitet man zweckmäßig unter vermindertem Druck und entzieht den aus dem Kontaktraum entweichenden Dämpfen den Halogenwasserstoff durch Absorption mit Lauge, Kalkmilch usw. Die erhaltenen Diolefine lassen sich insbesondere zur Gewinnung wertvoller Polymerisationsprodukte verwenden. S.

Schweizerisches Patent Nr. 55798. Gebr. Himmelsbach in Freiburg i. B. In den Boden einzubauender Holzteil und Verfahren zur Zubereitung desselben. Der Holzteil wird mit einem Anstrich aus karbolsäurehaltigem Teeröl und über diesem Anstrich mit einem harten und gegen äußere Einflüsse widerstandsfähigem Schutzmantel aus einem Gemisch eines Kohlenwasserstoffe enthaltenden, von leicht flüchtigen Bestandteilen befreiten Produktes mit Magnesiazement versehen. K.

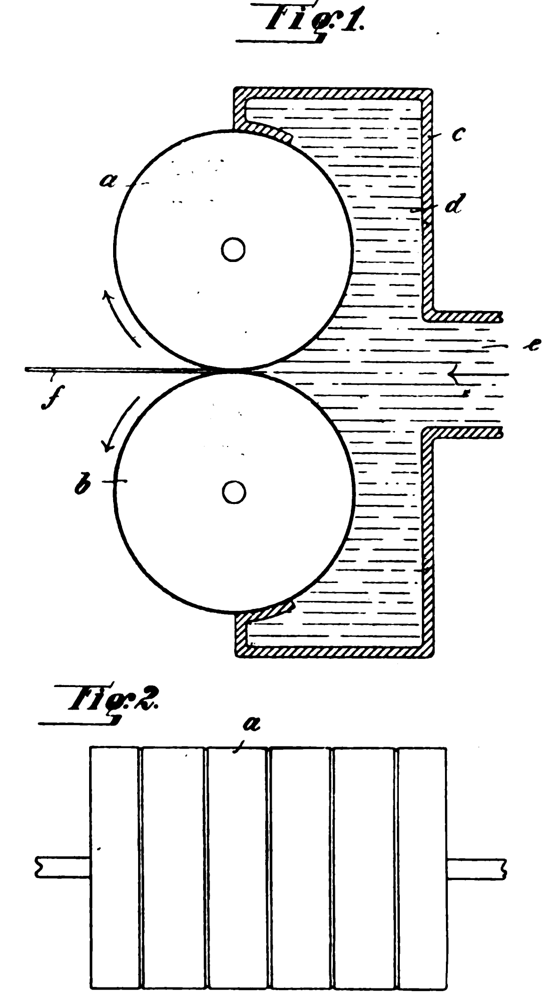
Amerikanisches Patent Nr. 1036706. Edwin L. Powell in New-Orleans. Holzkonservierungsmittel. Das Mittel besteht aus einem Gemisch von Deadöl aus Steinkohlenteer oder Kreosotöl und Asphalt-Petroleum, aus dem Kerosinöl und Gasolin entfernt worden sind. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1037831. Harold Melville Newton in St Louis (Missouri). Konserviertes Holz. Das Holz wurde mit einem aus (Asphalt-)Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstofföl vom spez. Gewicht 1,13 bei 15° C. behandelt. K.

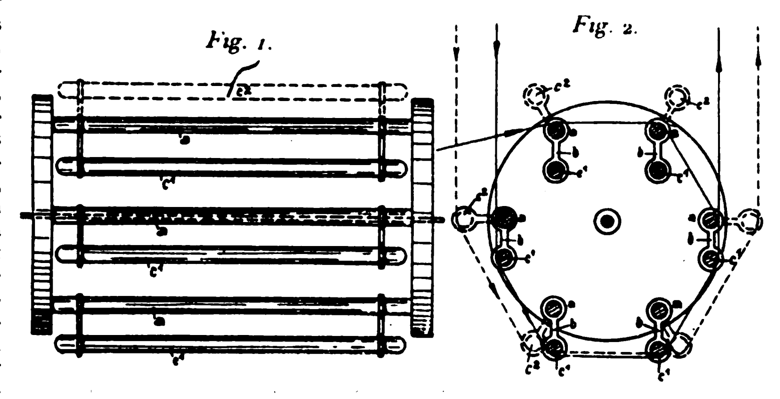
Amerikanisches Patent Nr. 1038475. Leo H. Baekeland in Yonkers (New-York). Verfahren zur Herstellung unlöslicher Körper aus Phenolalkoholen. Man läßt auf Phenolalkohole z. B. o-Oxybenzylalkohol (Saligenin, p-Oxybenzylalkohol, Formaldehyd oder solchen entwickelnde Substanzen eventuell in Gegenwart von Kondensationsmitteln unter Druck und Erwärmung einwirken. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent Nr. 252841 vom 20. X. 1910. Rudolf Mewes in Berlin. Verfahren zur Herstellung künstlicher voller oder hohler Seidenfäden aus plastischer Masse. Das Wesen der Erfindung besteht gegenüber den bekannten Verfahren darin, daß die Fäden nicht lediglich durch Druck aus einer Düse gespritzt und dann durch Haspeln ausgesponnen werden, sondern darin, daß beim Ausspritzen zugleich ein Walzen der plastischen Masse erfolgt, aus welcher der künstliche Seidenfaden gebildet wird. Dies Durchwalzen der Seidenfädenmasse durch feine, von den Walzen gebildete Rillen gewährt die außerordentlich wichtige Annehmlichkeit, daß die zu bearbeitende Masse infolge der Drehung der Walzen durch die feine Oeffnung hindurchgezogen und daher mit erheblich geringerem Spritzdruck gearbeitet werden kann. Dies gewährleistet aber wieder eine Erzeugung in großen Mengen ohne technische Schwierigkeiten. Außerdem kann man das Walzen mehrmals hintereinander mit stetig kleiner werdender Oeffnung, also mit stetig abnehmender Dicke des Fadens unter Ausziehung desselben von einem zum anderen aufeinander folgenden Walzenpaare, deren Durchmesser entweder entsprechend zunehmen können oder deren Drehgeschwindigkeit bei gleichbleibendem Walzendurchmesser entsprechend vergrößert wird. Die einzelnen Walzen der Walzenpaare erhalten je nach der Zahl der herzustellenden Fäden eine oder mehrere sich unmittelbar gegenüberliegende halbringförmige Rillen, zwischen denen für die an sich bekannte Herstellung von Hohlfäden eine feine Nadel liegen kann, so daß ein runder Faden entstehen muß, wenn die plastische Masse durch Drücken und Walzen durch die feine zwischen den Walzen vorhandene ringförmige Oeffnung getrieben wird. Eine Einrichtung zur Ausführung obigen Verfahrens ist in der Zeichnung in Fig. 1 im Querschnitt dargestellt, während Fig. 2 eine Walze in Ansicht zeigt. Es bedeuten a und b die mit Rillen versehenen Walzen, c das an letztere sich eng anschließende Gehäuse, d die plastische Masse, welche bei e gegebenfalls unter Druck eintritt und f der entstandene Faden. Der Vorgang ist folgender: Die zu verarbeitende Masse gelangt bei e gegebenenfalls unter Druck in den Behälter d, woselbst sie in die Rillen der Walze gepreßt wird und bei der Drehung derselben als Faden herausgezogen wird. S.



D. R.-Patent 253371 vom 22. IV. 1911. F. Albert Dinger in Berlin-Wilmersdorf. Haspel zur nachgiebigen oder streckenden Behandlung von Fäden, insbesondere Kunstfäden. Figur 1 zeigt die Längenansicht der Vorrichtung und Figur 2 den Querschnitt durch sie. An den in bekannter Weise angeordneten Fadenträgern a hängen parallel dazu und lose pendelnd in geeigneten Ringösen b die Fadenträger c^1. In Ruhe und bei mäßiger Drehung des Haspels nehmen die Pendelträger die Lagen c^1 ein, bei schnellerer Drehung etwa die Lagen c^2 ein. Aus diesen Darstellungen geht ohne weiteres hervor, daß der Umfang des Haspels mit solcher Ein-



richtung ohne Umstände nachgiebig bleibt und dadurch, daß der lose um eine Längsachse drehbar gelagerte Pendelträger beim Auftreffen auf den Faden sich nachgiebig in der Richtung des Fadenabzuges mitdreht. Nachdem er vorher den Faden immer an neuen Stellen leicht klopfend angeschlagen hat, entstehen außerordentlich günstige Vorgänge für die Behandlung feinster Fäden. Auf diese Weise wird es möglich, Fäden, wie z. B. künstliche Seidenfäden, während ihrer Herstellung mit sehr hoher Abzuggeschwindigkeit zu behandeln. Ferner wurde der Erfindungsgedanke mit Vorteil angewendet zur ununterbrochenen Fadenförderung in achsialer Richtung von der Aufgabe nach der Abzugstelle. Diese für die Kunstfadentechnik vorteilhafte Wirkung wird gegenüber dem Bekannten (z. B. Patent 236 548,

Fig. 5.

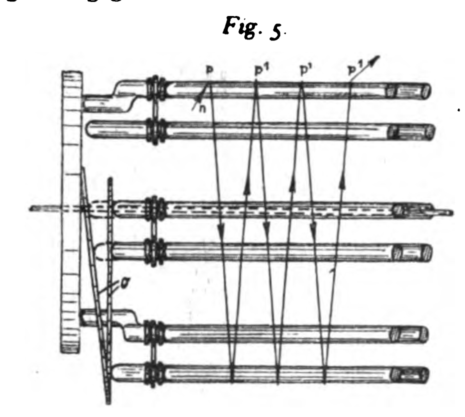
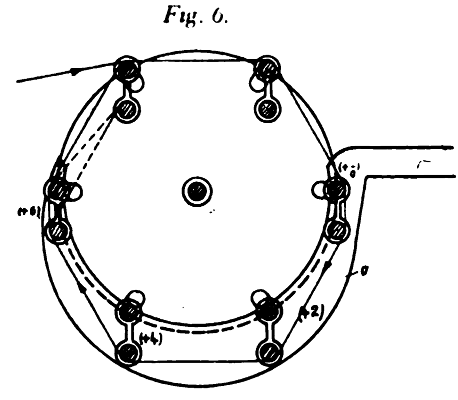


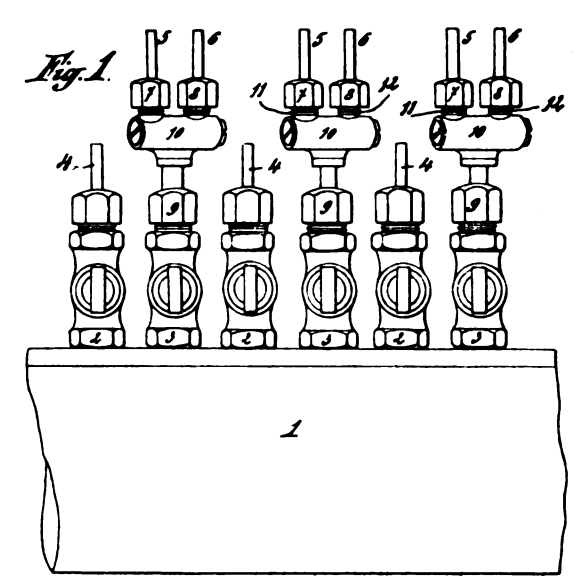
Fig. 6.

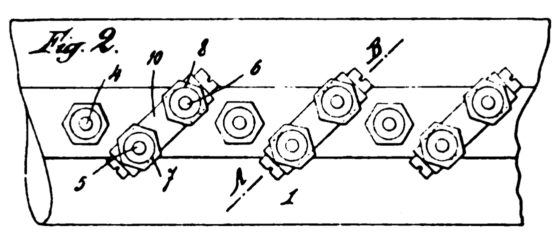


Kl. 76) in einfacher Weise ermöglicht, wenn, wie Fig. 5 zeigt, unterhalb der Ablaufstelle des Fadens ein Kurvenstück o (Fig. 6) dafür sorgt, daß die Pendelträger, sobald und solange sie aus der Richtung der festen Fadenträger heraustreten, während ihres Unterlaufes in einer Kurve zur achsialen Richtung abgedrängt werden. Auf diese Weise wird der in n auflaufende Faden nach einer reichlich halben Haspelumdrehung auf dem Haspel die Lage p einnehmen und von p aus fortlaufend in gewindeartigen Umwickelungen p¹ die Einrichtung umlaufen, bis er nach vollendeter Behandlung abfällt oder zum Abzug kommt. Obwohl schon die glatten Flächen der Pendelträger den vorbeschriebenen Fadenverlegungsvorgang ermöglichen, können gewünschtenfalls an Stelle glatter Pendelträger solche mit Gewindeeinschnitten oder Zahnungen angewandt werden. Die Vorrichtung kann auch dazu dienen, das jetzt von Hand erfolgte sogenannte Klopfen der Kunstfadensträhnen, wenn sie aus Bädern kommen oder getrocknet werden, vorzunehmen. S.

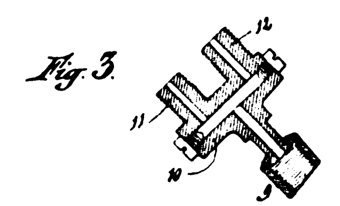
D. R.-Patent Nr. 254 093 vom 24. XI. 1910, Zusatz zum D. R.-Patent 233 589 vom 21. XII. 1909. Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue b. Stettin. Verfahren zur Darstellung von Formylzellulosen. An Stelle der bei dem Verfahren des Hauptpatentes benutzten, bei der Kunstseidefabrikation abfallenden Nebenprodukte werden hier die Zellulosehydrate mit konzentrierter Ameisensäure behandelt, die durch Fällung oder Zersetzung der in der Kunstseideindustrie verwendeten Zelluloselösungen (Kupferoxydammoniaklösung, Viskoselösung, Nitrozelluloselösung) entstehen. Es werden z. B. 100 kg Baumwolle mit der aus 250 kg Kupfersulfat und 1100 kg konzentriertem Ammoniak gewonnenen feuchten Kupferhydroxydmasse unter Zusatz noch weiterer 100 kg konzentrierten Ammoniaks im Mischapparat behandelt, bis die Baumwolle vollständig in Lösung gegangen ist. Diese Lösung wird in nicht zu dickem Strahle in ein aus verdünnter, etwa 10%iger Schwefelsäure bestehendes Fällbad, zweckmäßig unter Umrühren, eingegossen, wobei das Zellulosehydrat ausfällt. Es wird von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das so gewonnene trockene Produkt wird nun in Gefäßen aus geeignetem Material (Glas, Steinzeug usw.) mit der zehnfachen Menge konzentrierter Ameisensäure, am besten unter gleichzeitigem Erwärmen auf 40—60°, behandelt, bis das Zellulosehydrat vollständig als Formiat in Lösung gegangen ist. Die Lösung kann entweder direkt zur Herstellung von Films, plastischen Massen usw. verwandt werden, oder man kann das Zelluloseformiat durch geeignete Fällmittel, z. B. Wasser, aus ihr isolieren. S.

D. R.-Patent Nr. 254 801 vom 23. II. 1912. Maurice Denis in Mons, Belgien. Hilfsverteiler bezw. Düsenträger für Maschinen zum Spinnen künstlicher Seide aus Kollodium. Hilfsverteiler bezw. Düsenträger für Maschinen zum Spinnen künstlicher Seide, bei denen die Hähne eine größere oder kleinere Anzahl in verschiedener Höhe liegender Spinndüsen tragen, sind bekannt. Indessen haben die bekannten Einrichtungen den Nachteil, daß bei Verstopfung oder Unbrauchbarwerden auch nur einer Düsenöffnung der mit den mehreren Düsen versehene Ansatz, also das betreffende ganze Arbeitsglied, außer Betrieb gesetzt werden muß, womit alsdann gleichzeitig die mehreren auf dem Tragstück vorgesehenen Düsenöffnungen bezw. Düsen ausgeschaltet werden. Bei der vorliegenden Erfindung wird erreicht, daß bei einer Verstopfung irgend einer Spinndüse oder bei Bruch irgend eines Fadens eben nur die eine Spinndüse ausgewechselt zu werden braucht, während alle übrigen, also auch die unmittelbar benachbarten, weiter zu arbeiten vermögen. Dieser Vorteil wird dadurch erreicht, daß an den aufeinanderfolgenden Hähnen des Hilfsverteilers die größere und die kleinere Anzahl von Spinndüsen in stetiger Abwechslung versetzt angeordnet und jede Spinndüse für sich auswechselbar eingerichtet ist, wobei diejenigen Tragstücke, welche mehrere Düsen aufweisen, um eine senkrechte Achse drehbar sind. Nach der Zeichnung, in der je eine einzige Spinndüse mit einer aus zwei Spinndüsen bestehenden Gruppe abwechselt, stellt Figur 1 eine Seitenansicht, Figur 2 eine Aufsicht der Vorrichtung dar. Figur 3 ist ein





Schnitt nach der Linie AB der Figur 2. Auf dem Rohr 1, welches das Kollodium den verschiedenen Spinndüsen zuführt, sind abwechselnd die Hähne 2 und 3 angeordnet, wobei die Hähne 2 nur eine einzige Spinndüse aufweisen, während die Hähne 3 zwei Spinndüsen tragen. Jeder Hahn 2 trägt also in bekannter Weise nur eine einzige Spinndüse 4, während jeder



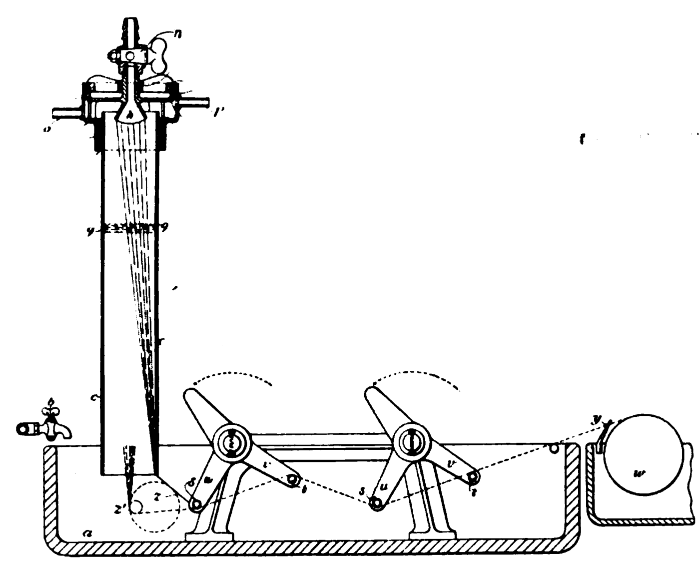
der mit 3 bezeichnete Hähne eine Ueberwurfmutter 9 trägt, in welcher das T-förmige Rohrstück 10 um eine senkrechte Achse drehbar ist. Das T-förmige Rohrstück 10 weist hierbei zwei mit Schraubengewinde versehene Stutzen 11 und 12 auf, welche die Ueberwurfmuttern 7 und 8 für die Spinndüsen 5 und 6 aufnehmen. Die Spinndüsen 5 und 6 befinden sich hierbei vorteilhaft, wie dies in Fig. 1 ersichtlich ist, oberhalb der Spindüsen 4, derart, daß die Drehung des Teiles 10 um seine senkrechte Achse die aus den benachbarten Spinndüsen 4 hervortretenden Fäden ebensowenig beeinflußt wie die Bewegung der Schraubenmuttern 7 und 8 oder derjenigen Fäden, welche aus den Spinndüsen 5 und 6 heraustreten. Wie ohne weiteres aus Fig. 1 und 2 hervorgeht, kann die Arbeiterin bei dem Gegenstand der vorliegenden Erfindung mit der Hand oder aber mit Schraubenschlüssel und anderen Werkzeugen ohne weiteres zu allen Teilen der Spinnvorrichtung und der Einzelheiten heranlangen, ohne daß bei einer Arbeit an der einen Spinndüse die Tätigkeit der anderen Spinndüsen beeinflußt würde. Wenn beispielsweise eine der beiden Düsen 5 und 6

beschädigt oder aber für die Arbeit unbrauchbar geworden ist, so braucht die Arbeiterin nur das T-förmige Rohrstück 10 um seine senkrechte Achse derart zu drehen, daß die unbrauchbar gewordene Spinndüse vor der noch brauchbaren zu liegen kommt, so daß also alsdann die unbrauchbar gewordene Spinndüse mit Leichtigkeit ausgewechselt und durch eine andere ersetzt werden kann. S.

D. R.-Patent Nr. 255549 vom 14. X. 1911. Hanauer Kunstseidefabrik Akt.-Ges. in Groß-Auheim b. Hanau a. M. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seidenfäden aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose unter Verwendung von Aetzalkalilauge als Fällmittel. Es ist allgemeine Ueberzeugung in der Fachwelt, daß man einwandfreie künstliche Seidenfäden in marktfähiger Ware aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose mit Hilfe von Alkalilauge als Fällflüssigkeit nur dann gewinnen kann, wenn man die letztere erwärmt. Dieser Ansicht entgegen hat sich nun ergeben, daß es zur Erzielung einwandfreier feinster Seidenfäden nicht nötig ist, die Alkalilauge zu erwärmen, wenn man die zu verspinnende Kupferoxydammoniakzelluloselösung, ehe sie in das Fällbad eintritt, erwärmt und in diesem erwärmten Zustande die Koagulation vollzieht. Diese neue Erkenntnis findet darin ihre Begründung, daß es beim einwandfreien Fällen der Zelluloselösungen mit Alkalilauge wesentlich und allein darauf ankommt, daß das in der Lösung enthaltene Ammoniak so gelockert wird, daß es leicht aus der Lösung entweichen kann, einerlei, ob diese Lösung in warme oder kalte Natronlauge austritt. Das Erwärmen der Kupferoxydammoniakzelluloselösung vor dem Eintreten in die Lauge, die alsdann, wie ausgeführt, auch kalt sein kann, hat vor der Verwendung warmer Lauge den großen Vorteil, daß die Erwärmung auf die einfachste Art und Weise bewirkt werden kann, was bei den weit größeren Mengen Fällflüssigkeiten niemals so gleichmäßig durchgeführt werden kann, wie es eben ein gleichmäßiges einwandfreies Endprodukt erfordert. Man braucht zum Zwecke der Erwärmung nur die Lösung, ehe sie in das Fällbad eintritt, an einer konstanten Wärmeleitung vorbeizuführen, wobei das Wärmemittel entweder Dampf, erwärmte Luft oder sonst eine regulierte Wärmequelle sein kann. Noch bessere Resultate erzielt man dann, wenn man die Lösung vorher erwärmt und dann auch noch in erwärmte Natronlauge eintreten läßt, denn es ist klar, daß alsdann die Dissoziation der Lösung noch viel schneller erfolgt und man infolgedessen die Abzugsgeschwindigkeit des gesponnenen Fadens wesentlich erhöhen kann. Wendet man diese doppelte Erwärmung an, so läßt sich die Abzugsgeschwindigkeit bis zu 70 bis 80 m in der Minute steigern. Die Erfindung bezieht sich auf die in üblicher Weise hergestellte Kupferoxydammoniakzelluloselösung. S.

Oesterreichisches Patent 55749. Augustin Pellerin in Neuilly s. S. Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden in Form eines Fadengewirres. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung eines neuen industriellen Produktes, welches aus einer fadenartigen Masse von künstlicher Seide besteht und welches in der Textilindustrie benutzt werden kann, um wie Baumwolle und Wolle gekratzt und versponnen zu werden, oder welches auch andere Verwendungen, beispielsweise als Polstermaterial, finden kann. Bisher stellte man künstliche Seide lediglich in Form von Fäden dar, welche fertig waren, direkt für die Weberei benutzt zu werden. Es war daher notwendig, daß die Fäden sehr widerstandsfähig und sehr regelmäßig waren. Zu diesem Zweck mußte man sehr reine Zelluloselösungen anwenden, die frei von Luftblasen waren und man mußte die Fäden mit großer Sorgfalt herstellen, entweder einen nach dem andern oder immer nur eine kleine Anzahl auf einmal. Hieraus folgte, daß der Herstellungspreis der künstlichen Seidenfäden, die immerhin minderwertig waren, gegenüber den Fäden von Naturseide, sehr viel höher war als derjenige von Baumwolle oder Wolle. Nach dem vorliegenden Verfahren läßt man eine Zellulosexanthogenatlösung durch einen filtrierenden Körper hindurchgehen, der eine große Anzahl von außerordentlich feinen Oeffnungen besitzt, beispielsweise durch ein Gewebe. Man erhält auf diese Weise ein Gewirr von Fäden, welches durch die feinen Oeffnungen hindurch in das Fällbad,. beispielsweise auf einen durch das Bad hindurchgeführten Riemen ohne Ende fällt. Auf diese Weise entsteht eine Fadenmasse, die aus einer großen Anzahl von Fäden gebildet wird. Diese Fäden sind sehr dünn und liegen ohne Ordnung durcheinander. Es lassen sich Zellulosexanthogenatlösungen verwenden, die nicht gereinigt sind und bisher für die Herstellung von Fäden ungeeignet waren. Denn es ist von wenig Bedeutung, ob die Fäden der Fadenmasse nach vorliegender Erfindung regelmäßig und kontinuierlich sind. Es ist nicht mehr nötig, das Ausgangsmaterial zu filtrieren und den Lösungen die Luftbläschen zu nehmen. Es ist ferner ohne Bedeutung, wenn bei den tausenden von kleinen Oeffnungen des filtrierenden Körpers auch eine gewisse Anzahl sich bei der Fadenbildung verstopft. Es ist daher keinerlei Vorsicht mehr bei dem Auffangen der Fäden nötig, denn die Fäden können durcheinandergemischt werden, ohne daß dies einen schädlichen Einfluß hätte. Wenn die Fäden später für den Spinnprozeß verwendet werden, so wird das erhaltene Fadengewirr einfach gekratzt und dann die Fäden gesponnen, wie dies bei den gewöhnlichen Textilwaren der Fall ist. Wird die Fadenmasse aus unreiner Zellulosemasse hergestellt, so läßt sie sich leichter reinigen, als die Fäden aus künstlicher Seide, weil sie, auf dasselbe Gewicht berechnet, eine viel größere Oberfläche bietet und besser durch die Reinigungsmittel angegriffen wird. Das neue Produkt eignet sich daher auch sehr gut für die Herstellung aller reinen Zelluloseprodukte, verspinnbaren Lösungen, Explosivprodukten, Aetherzellulosen usw. Bei der Herstellung der Fadenmasse verwendet man vorteilhaft ein saures Fällbad, z. B. auf 20° B.. verdünnte Schwefelsäure. S.

Britisches Patent Nr. 22635 vom Jahre 1911. H. J. Ping in Manchester und F. W. Schubert in Middleton. Verbesserung in der Herstellung von Fäden aus viskosen Flüssigkeiten. Die Erfindung arbeitet mit zwei verschiedenen, langsam und schnell fällenden Flüssigkeiten, die in einem Fällzylinder barometerartig gehalten werden. Der Trog a enthält die langsam wirkende (zweite) Fällflüssigkeit, die durch den Hahn b zugeführt wird. Der Fällzylinder c ist an seinem oberen Ende luftdicht abgeschlossen, durch Schließen des Rohres o und Saugen an dem Rohre p wird der



Zylinder c bis etwa zur Linie q mit Flüssigkeit aus dem Troge a gefüllt. Die rasch wirkende, erste Fällflüssigkeit wird durch das Rohr o zugeführt. Die Zuführung der zu verspinnenden Lösung geschieht durch die Brause h, die durch den Hahn n abgesperrt werden kann. Die gebildeten Fadenbündel werden über die Leitwalze z oder den Stab z^1 und die Streckvorrichtungen s, t geleitet, die an Armen u, v sitzen, und gelangen dann über den Fadenführer y nach der Aufwickelwalze w. Die durch die zweite Fällflüssigkeit abwärts gehenden Fäden nehmen Fällflüssigkeit mit nach unten, es zieht sich dadurch aus dem Troge a dieselbe Flüssigkeit wieder nach oben und es wird auf diese Weise immer frische zweite Flüssigkeit an den Punkt geführt, wo die Fäden in die zweite Flüssigkeit eintreten. Durch diese Bewegung der zweiten Fällflüssigkeit wird auch dem Bestreben der ersten Flüssigkeit entgegengewirkt, mit den Fäden nach unten zu gehen. S.

Französisches Zusatzpatent 15861, Zusatz zum französischen Patent 440907. E. de Haën, Chemische Fabrik List. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden mittels Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Das Verfahren des Hauptpatentes (vergl. „Kunststoffe" 1912, Seite 353) bezieht sich auf das Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen durch schwach alkalische Salzlösungen, z. B. eine alkalische Salpeterlösung, der Nitrite zugesetzt sind. Die so hergestellten Fäden besitzen eine Festigkeit und Elastizität im trockenen und im feuchten Zustande, wie sie bisher mit anderen kombinierten Salzlösungen nicht hat erzielt werden können. Weitere Versuche haben gezeigt, daß man Fäden mit denselben wertvollen Eigenschaften erhalten kann, wenn man die Nitrite durch andere Körper mit reduzierenden Eigenschaften ersetzt. Es können dies organische oder anorganische Körper sein, z. B. Natriumarsenit, Natriumformiat oder Natriumsulfit. Die Wirkung dieser zugesetzten reduzierenden Körper erklärt sich vielleicht in der Weise, daß die Kupferoxydammoniaklösungen eine Oxydation der Zellulose bewirken, so daß ein Teil beim Spinnen als Oxyzellulose gefällt wird. die keine große Haltbarkeit hat. Die reduzierenden Stoffe geben nun Veranlassung zur Entstehung eines oxyzellulosearmen Fadens, der eine besondere Haltbarkeit besitzt. Die Fällbäder können z. B. bestehen aus: 30 kg Natronlauge 22° B., 30 kg Wasser, 25 kg Natriumnitrat, 15 kg Natriumarsenit. Statt des Natriumarsenits kann die gleiche Menge Natriumformiat oder 30 kg Natriumsulfit verwendet werden. Die mit diesen Fällbädern erhaltenen Fäden zeigten die hohe Elastizität von 206, 247 und 207 auf 1 m Länge gegenüber 128, 162 und 104 bei Fäden, die mit Bädern aus Schwefelsäure, Natronlauge oder alkalischen Salzlösungen erhalten wurden; die Nachbehandlung der Fäden geschah in allen Fällen in derselben Weise. Dank ihrer Festigkeit und Elastizität sind die neuen Fäden in der Weberei als Kette zu verwenden. S.

Französisches Patent 16214, Zusatz zum französischen Patent 439721. Jacques Duclaux. Verfahren zur Herstellung von Kunstseide und anderen Produkten aus Nitrozellulose. In dem Hauptpatent (s. Kunststoffe, 2. Jahrgang, Seite 333) ist ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Methyl- und Aethylformiat beschrieben, die in Dampfform von der Luft bei der Herstellung der Chardonnetseide mitgeführt werden. Das Verfahren ist aber unabhängig von der Herkunft der Formiatdämpfe und kann

auch bei anderen Stoffen angewendet werden, z. B. bei Azetylzellulose, Formylzellulose usw. Die einzige Bedingung ist die Anwesenheit von Luft oder einem anderen Gase, welches auf die alkalischen Lösungen nicht einwirkt und die Dämpfe des Methyl- oder Aethylformiats enthält, die man zurückgewinnen will. Das Verfahren des Hauptpatentes besteht darin, daß man die Formiatdämpfe durch eine alkalische Lösung absorbiert, die das Formiat verseift, die Ameisensäure wird als nicht flüchtiges Formiat erhalten, der Methyl- oder Aethylalkohol werden teils durch die alkalische Lösung zurückgehalten, teils durch Gefäße, durch die man den Luftstrom streichen läßt. Durch Versuche zeigte es sich, daß es nicht erforderlich ist, zum Zurückhalten der Dämpfe des Formiats eine alkalische Lösung wie Natronlauge oder Kalkmilch anzuwenden. Infolge der großen Schnelligkeit der Auflösung dieser Dämpfe und ihrer leichten Zersetzlichkeit kann jedes alkalisch reagierende Salz, z. B. ein Phosphat, Karbonat oder Borat oder auch eine Suspension einer selbst wenig löslichen Base, z. B. Magnesium- oder Zinkoxyd verwendet werden. Es ist auch nicht nötig, daß die mit den Dämpfen beladene Luft durch die Lösung geht, es genügt, daß die Berührungsfläche zwischen den Gasen und dem Absorptionsmittel möglichst groß ist. Man läßt z. B. die Lösung in Tropfen durch den Gasstrom fallen oder leitet den Gasstrom durch ein Gefäß, welches mit Stücken einer unlöslichen Substanz gefüllt ist, die mit der alkalischen Flüssigkeit berieselt werden. Es wurde ferner gefunden, daß die Absorption der Methyl- und Aethylalkoholdämpfe, die bei der Zersetzung des Ameisensäuremethyl- und -aethylesters entstehen, in derselben alkalischen Lösung geschehen kann, die diese Zersetzung bewirkt. Zu diesem Zwecke genügt es, den Absorptionsapparat statt mit Wasser mit der alkalischen Lösung zu beschicken, deren Menge und Stärke so zu berechnen ist, daß alle Ameisensäure und aller Alkohol aufgenommen wird und freies Alkali beim Verlassen der Vorrichtung nicht mehr vorhanden ist. Die geeigneten Mengenverhältnisse sind je nach der Temperatur und dem Gehalt der Dämpfe an Ester verschieden und müssen ausprobiert werden; für eine Temperatur von 18° und einen Gehalt an Ester von 10 g im Kubikmeter Luft kann z. B. eine Kalkmilch von 5 Prozent verwendet werden. Es fließt dann aus den Absorptionsapparaten eine Lösung von Kalziumformiat und Alkohol ab, die man nur mit einer Säure zu versetzen und wieder zu destillieren braucht, um ohne Rektifikation den Ameisensäureester wieder zu gewinnen. S.

Französisches Patent 446348. Gottfried Diesser. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität von Produkten, die aus Lösungen von Albumin in Ameisensäure erhalten worden sind. Die Produkte, die man mittels Lösungen von Albumin in Ameisensäure erhält, sind bekanntlich brüchig. Es wurde gefunden, daß man durch Zusatz von Formaldehyd zu solchen Lösungen viel elastischere Produkte als bisher erhält. Nach dem, was über Formaldehyd bekannt war, war eher das Gegenteil zu erwarten. Körper, die mit Ameisensäure und Formaldehyd hergestellt sind, sind haltbar, widerstandsfähig und hygroskopisch. Sie verlieren ihre Feuchtigkeit in trockener Hitze, um sie sofort wieder an der Luft anzuziehen. Die Wasseranziehung ist so stark, daß man auf einer empfindlichen, langsam schwingenden Wage kein konstantes Gewicht erzielen kann, eine Eigenschaft, die die neuen Körper mit der Naturseide gemeinsam haben, der sie auch in ihrem Verhalten beim Färben und in der elektrischen Isolierfähigkeit gleichen. Zur Erzielung besonderer Effekte können der Lösung von Albumin in Ameisensäure noch andere Stoffe zugesetzt werden. Beispiel 1. Man löst ungefähr 10 g Albumin in 90 g 90 bis 100prozentiger Ameisensäure, filtriert und setzt 10 g oder mehr Formalin zu. Man gießt auf eine Glasplatte, erhitzt im Wasserbade, neutralisiert mit Ammoniak und trocknet das gebildete Häutchen an der Luft. Beispiel 2. Man löst 65 g Kleber, der z. B. 80 Prozent Protein enthält, in 2 l 2½ prozentiger Natronlauge. Der Kleber ist zweckmäßig vorher entfettet worden. Man dekantiert, säuert bis zur schwach sauren Reaktion an, befreit den Niederschlag durch Pressen oder Trocknen von Wasser, löst in konzentrierter Ameisensäure, z. B. im Verhältnis von 1:10 und setzt Formalin zu. Der Formaldehyd kann auch in der Lösung selbst gebildet werden. Er kann auch zuletzt angewendet und auf das Produkt zur Einwirkung gebracht werden. Zur Erreichung einer besonders hohen Elastizität kann man Triacetin, Diäthylanilin usw. zusetzen. S.

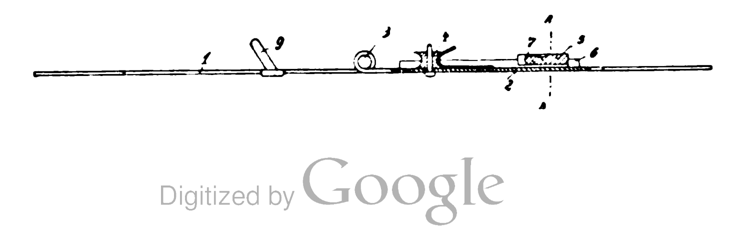
Französisches Patent 446349. Gottfried Diesser. Verfahren zur Auflösung von Pflanzeneiweiß in Ameisensäure. Das vorliegende Verfahren bezweckt, wasserunlösliche Fäden, Häutchen, Appreturmassen usw. aus Albumin herzustellen. Es ist bekannt, daß Ameisensäure bereits in der Kälte ohne tiefgehende Zersetzung tierisches Eiweiß, z. B. Eiereiweiß auflöst. Pflanzliches Eiweis verhält sich ganz anders. So löst sich Kleber mit hohem Albumingehalt nur schwer in Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur. Vollständig kann er nur unter Erhitzen gelöst werden, dabei färbt sich aber die Lösung je nach der Länge der Einwirkung der Säure heller oder dunkler braun. Mit diesen Körpern kann man allerdings in Wasser unlösliche Körper erhalten, aber die Farbe ist störend, auch besitzen die so erhaltenen Produkte nicht mehr dieselben Eigenschaften wie die aus Eieralbumin hergestellten. Diese Schwierigkeit wird vermieden, wenn man den Kleber zunächst in einer alkalischen Flüssigkeit löst, ihn fällt, wäscht und in Ameisensäure löst. Die mit dieser Lösung erhaltenen Häutchen sind in dünner Schicht beinah wasserhell und unlöslich, sie sind sehr glänzend und besitzen, besonders wenn sie unter Formaldehydzusatz hergestellt sind, eine außerordentliche Elastizität. Man löst z. B. 65 g gewöhnlichen oder entfetteten Kleber in 2 l Natronlauge von 2½ Prozent, dekantiert, säuert bis zur schwach sauren Reaktion an, wäscht den erhaltenen Niederschlag aus, befreit ihn von Wasser und löst in konzentrierter Ameisensäure, z. B. im Verhältnis 1:10. S.

Französisches Patent Nr. 446449. Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films, Bändern usw. aus Viskose. Bekanntlich polymerisieren sich Zellulosexanthogenatlösungen von selbst je nach Zeit und Temperatur. Die Lösungen können auch die Zellulose durch einfaches Stehen an der Luft regenerieren. In der Praxis nennt man diese Erscheinung das Reifen der Viskose. Bei den Verfahren, bei denen man Ammoniaksalze als Koagulationsbäder verwendet, weiß man, daß die zu verspinnenden Lösungen der vierten Stufe entsprechen müssen, d. h. C^{24} statt C^{6} zu Anfang. Man arbeitet praktisch hauptsächlich bei einer Temperatur von 15° C. und dies Reifen dauert 7 Tage. Diese C^{24}phase ist dadurch gekennzeichnet, daß die gereifte Viskose unlöslich in schwachen Säuren und Wasser ist, sich dagegen in überschüssiger Natronlauge löst. Viskose in diesem Molekularzustand kann durch ein Ammoniaksalzbad rasch gefällt werden und man erhält ein gutes Produkt in einem technischen Verfahren. Benutzt man als Koagulierungsmittel wässrige Lösungen von Säuren oder Salzlösungen, auch Ammoniaksalzlösungen mit irgend einer Säure, so erhält man sehr schlechte Resultate, wenn man Lösungen des C^{24}xanthats anwendet. Die erhaltenen Fäden, Films usw. haben keine Festigkeit und Elastizität, auch hat man zahlreiche Schwierigkeiten bei der Fabrikation. Die Zersetzung der Xanthatlösungen ist zu schnell, man erhält fast sofort ein Zellulosehydrat, ohne daß genügend lange das Xanthat erhalten blieb. Zum Teil läßt sich dieser Uebelstand vermeiden, wenn man die Temperatur des Fällbades herabsetzt, aber das Produkt ist auch dann noch dem unterlegen, welches man durch Fällen des C^{24}xanthats mittels Ammoniaksalze erhält. Wendet man dagegen Zellulosexanthogenatlösungen an, die weniger gereift sind als der C^{24}stufe entspricht, so verlangsamt man die Zersetzung in Zellulose derartig, daß alle wässrigen Lösungen von Säuren oder alle Salzlösungen, die mit einer beliebigen Säure versetzt sind, als Koagulationsbad verwendet werden können. Vorteilhaft wendet man diese Bäder bei Temperaturen bis 50° C. an und erhält ein Produkt, welches sehr schnell gesponnen werden kann und sehr billig ist. Das Produkt hat außerdem hervorragende Eigenschaften bezüglich Festigkeit, Glanz und Elastizität. Man nimmt vorteilhaft eine Lösung von genügend gereinigter Viskose, und läßt sie ungefähr 72 Stunden bei 15° C. stehen. Man erhält so ein Xanthogenat, dessen Molekularzustand zwischen der zweiten und dritten Stufe schwankt, d. h. zwischen C^{12} und C^{18}. Bei diesem Reifezustand kann man vorteilhaft und bei Temperaturen 50° C. Bäder irgendwelcher Säuren anwenden, z. B. eine gesättigte Lösung von Natriumsulfat, die mit 10% Schwefelsäure oder 3% Salzsäure versetzt ist, oder eine gesättigte Kochsalzlösung, die mit Ameisensäure oder Essigsäure versetzt ist. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 253965 vom 1. VIII. 1911. Dr. Isaac Lifschütz in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer fett- und öllöslichen trocknenden Masse. Man stellt die Masse aus dem Unverseifbaren des Wollfettes oder anderer ähnlicher Fettstoffe dadurch her, daß man es bei einer über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur mit Luft, Sauerstoff oder oxydierenden Mitteln behandelt. Eventuell kann man das Unverseifbare bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der Luft oder der anderen oxydierenden Mittel, zweckmäßig am Licht aussetzen. Auch kann man den Oxydationsprozeß sich auf einer zu bohnernden oder lackierenden Fläche oder auf einem zu imprägnierenden Faserstoff oder Gewebe durch geeignetes Lagern vollziehen lassen. K.

D. R.-Patent Nr. 254252 vom 19. IX. 1911. Wilhelm Kraft, G. m. b. H. in Weipert i. Böhmen. Vorrichtung zur Herstellung von Haken mit ringsegmentförmiger Maulöffnung. Die Herstellung von besonders zur Verbindung von Hosenträgerbändern mit den Anknüpfstrippen dienenden Haken aus Zelluloid oder ähnlichem Stoff, deren Maulöffnung zur Schonung der mittleren, in den Haken eingehängten Strippenteile ringsegmentförmige Gestalt aufweist, muß sehr vorsichtig geschehen, da außer der Biegung auch eine Drehung an der Biegungsstelle des ursprünglich aus einem ebenen Materialstück ausgestanzten Hakens stattfindet, so daß dieser an der Biegungsstelle sehr oft reißt, falls der auf ihn ausgeübte Druck ohne Rücksicht auf den Grad der Erweichung des Materials wirkt. Die Vorrichtung besteht aus zwei beweglich miteinander verbundenen Bändern 1 und 2. Auf einem der Bänder ist eine dem äußeren Umfang des oberen, breiten Hakenteiles entsprechende Vertiefung angebracht, damit der Haken bei dem Arbeitsvorgang seine Lage beibehält. In diese Vertiefung wird der vorher an seinem schmalen Teil umgebogene Haken so eingelegt, daß sich die Biegungsstelle in die dem Aeußeren des fertigen Hakens entsprechende Nut einer Rolle 4 legt und in dieser Lage, in der die Biegungsstelle noch geradlinig verläuft, festgehalten wird. Auf dem gleichen Bande 2 ist ein Schieber 5 auf seitlichen



Führungsleisten 6 verschiebbar gelagert, dessen wulstige ringsegmentförmige Aussparung 7 sich bei dem Arbeitsvorgang gegen die innere Seite der Biegungsstelle legt und diese entsprechend formt. An beiden Seiten ist der Schieber mit nach dem freien Ende des Bandes zu abfallenden Nuten versehen, während das andere Band ebenfalls geneigte Führungsstifte 9 trägt, die in die Nuten eingreifen und damit den Schieber bewegen, sobald beide Bänder einander genähert werden. Nach dem Einlegen des Werkstücks werden die Bänder zusammengeklappt, so daß die Stifte 9 in die zugehörigen Nuten eingreifen. Hierauf hängt man das Ganze in ein Heißwasserbad oder dergleichen. Dort erweicht das Zelluloid und wird durch das Gewicht des Schiebers 5 geformt. H.

D. R.-Patent Nr. 254193 vom 20. V. 1911. Helmerich Carls in Berlin und Carl Louis Ebert in Dresden. Verfahren zum Etikettieren von Wachstuch für Buchbindereizwecke. Man verwendet ein Gemisch aus Zelluloid, Harzstoffen, Essigsäure und Alkohol, sowie eventuell einem die Biegsamkeit erhöhenden Stoff, wie Rizinusöl. K.

D. R.-Patent Nr. 254196 vom 12. I. 1911. Dr. G. Eichelbaum in Berlin. Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des Milchsaftes kautschukliefernder Pflanzen. Das Verfahren besteht in der Anwendung der reduzierend wirkenden Sauerstoffverbindungen des Schwefels oder deren Salzen. Als am vorzüglichsten geeignet hat sich das Natriumhydrosulfit erwiesen. Es ist, wie sich bei Kikxia, Hoea usw. gezeigt hat, kein Koagulationsmittel als solches. Andererseits verhindert es aber weder die natürlich eintretende Koagulation, noch die künstlich eingeleitete. Das Verfahren wird so ausgeführt, daß der frischen Kautschukmilch eine gewisse Menge von z. B. Natriumhydrosulfitpulver (etwa 4 g pro Liter haben sich als genügend erwiesen) zugesetzt werden. Eine Koagulation infolge des Zusatzes tritt nicht sofort ein. Jedes Kautschukpartikelchen wird von der Lösung der hydroschwefligen Säure bezw. ihres Salzes umspült und durch deren Reduktionswirkung der Oxydation entzogen. Derartige Lösungen behalten im Gegensatz zu anderen ihre weiße Farbe; sie können zum Absetzen längere Zeit aufbewahrt werden. Zersetzungen treten nicht ein. Für die Fällung kann eines der üblichen bekannten und bewährten Mittel, z. B. Essigsäure, verwendet werden. Der gefällte Kautschuk ist recht hell und auch der Oxydation wenig ausgesetzt. Anwendbar ist das Natriumhydrosulfit oder dergl., selbstverständlich bei allen Gummiarten (Kautschuk, Balata, Guttapercha), die zapfbaren Latex ergeben. Ebenso kann dasselbe auch mit anderen bekannten Konservierungsmitteln kombiniert werden. Derartig gewonnener Kautschuk ist von ausgezeichneter Qualität sowohl was Farbe, Aussehen als wertvolle Eigenschaften betrifft. K.

D. R.-Patent Nr. 254371 vom 1. IX. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Im Journal für praktische Chemie, Band 64, Seite 109/110 hat Kondakow ein durch Autopolymerisation des β-γ-Dimethylerythrens erhaltenes Polymerisationsprodukt beschrieben. Es wurde nun gefunden, daß sich die Polymerisation des β-γ-Dimethylerithrens zu dem von Kondakow beschriebenen Produkt dadurch wesentlich beschleunigen läßt, daß man die Reaktion unter Zusatz dieses Produktes ausführt. Das Produkt kann durch Behandeln mit alkalischen Mitteln oder durch Vulkanisieren in technisch wertvolle, als Kautschuk- oder Guttaperchaersatz dienende Produkte übergeführt werden. Beispiel: 100 Teile weißes Kondakowschee Produkt werden mit 300 Teilen von frisch dargestelltem β-γ-Dimethylerythren übergossen, das Gefäß verschlossen und vor Licht geschützt stehen gelassen. Nach 3 bis 4 Wochen ist der Kohlenwasserstoff quantitativ in das weiße Kondakowsche Produkt übergegangen. K.

D. R.-Patent Nr. 254548 vom 13. XII. 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, seinen Analogen und Homologen. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß es eine große Anzahl von organischen Substanzen gibt, die gegen alle Voraussicht imstande sind, die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe zu Kautschuksubstanzen derart anzuregen und zu beschleunigen, daß es sogar gelingt, diese Umwandlung in der Kälte herbeizuführen. Zu diesen Substanzen gehören z. B. die Eiweißstoffe, Blutserum, Stärke, Harnstoff, Glyzerin und andere. Wenn man z. B. Isopren mit etwa 5 Prozent Harnstoff versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt, so beobachtet man, daß nach einiger Zeit der Kohlenwasserstoff sich glatt in Kautschuk umgewandelt hat, während ein unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Harnstoffzusatz, aufbewahrtes Isopren noch ganz unverändert geblieben ist. Welche Substanzen außer den speziell erwähnten noch weiterhin als Aequivalente in Betracht kommen, ist Sache handwerksmäßigen Ausprobierens. Beispiel 1: 100 Teile durch starke Abkühlung kondensierten Butadiens werden mit 1 bis 2 Teilen Weizenstärke versetzt und im geschlossenen Apparat einige Monate sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit stellt sich der Inhalt des Reaktionsgefäßes als eine weiße, feste Masse dar. Der so gewonnene Butadienkautschuk läßt sich auf der Walze zu einem hervorragend schönen, weißen Fell verarbeiten. Beispiel 2. 500 Teile Isopren werden mit 5—10 Teilen fein gepulvertem Harnstoff versetzt; nach mehrmonatlichem Stehen resultiert eine weiße elastische Substanz, die sich auf der Walze vorzüglich verarbeiten läßt und einen hochwertigen Kautschuk darstellt. Beispiel 3: Ersetzt man das Isopren in Beispiel 2 durch 500 Teile α-Methylbutadien und den Harnstoff durch 5—10 Teile Thioharnstoff, so resultiert der entsprechende isomere Kautschuk. An Stelle der in den Beispielen genannten Butadiene können auch andere homologe oder analoge Butadiene, wie z. B. α-Phenyl-γ-methyl-, α-α-Dimethyl-, β-Propyl-, β-Isobutylbutadien oder ein Butadienderivat von der Formel

$$\begin{array}{ccccc} & CH & & & \\ \diagup & & \diagdown & & \\ CH_2 & & C & — C & = CH_2 \\ | & & | & | & \\ CH_2 & & CH_2 & CH_3 & \\ \diagdown & & \diagup & & \\ & CH_2 & & & \end{array}$$

oder andere Butadiene des genannten Typus Verwendung finden. Erwärmt man die Reaktionsmasse, so wird der Prozeß der Polymerisation natürlich erheblich beschleunigt. K.

D. R.-Patent Nr. 254672 vom 26. I. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. (Zus. z. Pat. 250690 vom 12. September 1909.) Der Milchsaft (Latex) der kautschukliefernden Pflanzen besteht bekanntlich aus einer viskosen wässerigen Lösung eines Kolloides (Eiweiß, Peptone), in welcher der Kautschuk in Form von feinen Kügelchen emulgiert ist (vgl. Fickenday, Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, Bd. 8, 1911, 43 u. ff.). Diese Kügelchen befinden sich in lebhafter Bewegung, ohne jedoch aneinander zu kleben, da das in Lösung befindliche Kolloid die Rolle eines Schutzkolloides spielt. Aus dieser Emulsion scheidet man den Kautschuk am besten dadurch ab, daß man das in Lösung befindliche Kolloid zum Gerinnen bringt. Die Kautschukkügelchen werden hierdurch des Schutzes durch das umgebende Schutzkolloid beraubt, haften nunmehr aneinander und koaleszieren. Der auf diese Weise erhaltene Kautschuk gibt den besten natürlichen Kulturkautschuk. Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man ähnliche Verhältnisse wie beim natürlichen Latex auch künstlich schaffen kann, indem man das Erwärmen des Isoprens (Patent 250690) in Gegenwart von viskosen Flüssigkeiten verschiedener Natur vornimmt. In dieser viskosen Flüssigkeit emulgiert auch der künstliche Kautschuk und kann daraus ähnlich wie aus dem natürlichen Latex nach den üblichen Methoden abgeschieden werden. Die technischen Vorteile, die dieses Verfahren bietet, liegen in der physikalischen Natur des so erhaltenen Kunstkautschuks begründet. Das neue Produkt zeigt z. B. große Zähigkeit, Elastizität und geringe Klebrigkeit, so daß seine weitere Aufarbeitung sich wesentlich leichter und günstiger gestaltet. Beispiel: Eine Lösung von 7 g Eieralbumin, Stärke oder Gelatine in 500 g Wasser wird mit 300 ccm Isopren in einem Druckgefäß eingeschlossen und unter Rühren oder Schütteln einige Wochen auf 60° erhitzt. Es entsteht zunächst eine latexartige Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich (wobei das Eieralbumin gerinnt) der Kautschuk in Form einer konsistenten nicht klebrigen Masse abscheidet. K.

D. R.-Patent Nr. 254703 vom 30. IX. 1909. Kautschukgesellschaft Schön & Co. in Harburg a. Elbe. Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus harzhaltiger Rohware. Bei der Gewinnung von reinem Kautschuk, Gutta oder Balata aus harzhaltiger Handelsware lassen sich zwecks Abscheidung der Harze usw. an Stelle der bekannten Lösemittel mit besonderen Vorteilen die sauren Bestandteile der Teere (Buchenholzteer, Steinkohlenteer), wie z. B. Phenol C_6H_5OH, Kresol $C_6H_4CH_3OH$, Naphthol $C_{10}H_7OH$, Kreosol $C_6H_3(CH_3)OH, OCH_3$ oder andere hydroxylsubstituierte Benzolabkömmlinge oder Gemische, wie z. B. Kreosot, verwenden. Die Stoffe sind weitaus bessere Lösungsmittel für die Harze des Rohgummis, der Rohgutta usw. als Alkohole und Azeton, denn sie besitzen neben der guten Lösefähigkeit eines Benzolabkömmlings die Reaktionswirkung einer Säure, letzteres in verstärktem Maße in warmem oder heißem Zustande. Aus diesen besonderen Eigenschaften erklärt sich die hohe Lösungsfähigkeit und Lösungsgeschwindigkeit der Stoffe. Ferner ergibt sich bei diesen Harzlösern die Möglichkeit, unmittelbar nasse Rohware (auch den Milchsaft der Pflanzen) wie sie im Handel vorkommt und die oft bis 70 Prozent Wasser enthält, eventuell nach Abpressung oder Zentrifugierung eines Teiles des Wassergehaltes zu verarbeiten. Beispiele; 5000 kg Jelotong oder Euphorbia-balls, Gutta roh oder eine andere stark harzhaltige Handelsware der Art werden roh oder gewaschen mit 5000 kg o-Kresol und 100 bis 1000 l Wasser je nach dem Feuchtigkeitsgehalt des Rohmaterials zwei Stunden am Rückflußkühler unter beständigem Rühren gekocht. Alsdann wird das Rührwerk stillgesetzt, der Apparat zehn Minuten stehen gelassen, das Wasser und Kresol mit ihren Extrakten abgezogen und das ganze Verfahren so oft wiederholt, bis der Gummi den gewünschten Reinheitsgrad zeigt. Der abgehobene reine Kautschuk wird durch Wasserdampf oder Natronlauge vom anhaftenden Kresol befreit und das Lösemittel durch Vakuumdestillation vom Harze getrennt, um wieder benutzt werden zu können. An Stelle von o-Kresol kann man auch m- und p-Kresol oder andere Substitutionsprodukte und höhere Homologe des Phenols verwenden oder auch Gemische dieser Körper, wie sie z. B. im Kreosotöl des Steinkohlen- oder Buchenholzteers sich finden, aus dem die harzigen und kohlenwasserstoffhaltigen Anteile, die, wie Naphthalin, Gummilöser sind, abgeschieden worden sind. K.

D. R.-Patent Nr. 254868 vom 15. III. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines als

Kautschukersatz verwendbaren Materials. Im Patent 250335 ist gezeigt worden, daß das von Kondakow im Journal für praktische Chemie Bd. 64, S. 109/110 beschriebene Polymerisationsprodukt aus β-γ-Dimethylerythren von dem nach dem Verfahren der obigen Erfindung erhältlichen Produkt verschieden ist. Es stellt eine weiße, mehr oder weniger harte bröcklige Masse dar, die sich technisch schlecht verwerten läßt. Es wurde nun gefunden, daß dieses Produkt durch Erhitzen auf höhere Temperatur in einen elastischen, kompakten Körper übergeht, der die Eigenschaften eines kautschukähnlichen Körpers zeigt und sich technisch verwenden läßt. Vorteilhaft führt man das Erhitzen unter Druck aus. Beispiel: 1000 kg weißes Kondakowsches Produkt, das sich in einem zylinderförmigen, geschlossenen, eisernen Kessel aus β-γ-Dimethylerythren gebildet hat, wird 8 Stunden in eben diesem Gefäß auf 150—200° erhitzt, wobei gleichzeitig ein genügend starker Druck entsteht. Das Produkt verwandelt sich in eine kompakte, elastische Masse, die technisch gut verwertbar ist. K.

D. R.-Patent Nr. 254992 vom 30. XI. 1911. Hans Stein in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen. Die Herstellungsweise ist wie folgt: Man läßt 30 kg Gelatine in der gleichen Menge Wasser während 48 Stunden weichen, erhitzt auf 90° bis zur vollständigen Auflösung und setzt zu der auf 45° abgekühlten Lösung die Lösung von 1 kg Gallussäure; hierauf wird die Masse bis zur vollkommenen Vermengung umgerührt. Hernach wird ein sehr dichter Teig aus 30 kg gewöhnlichem Kasein und der entsprechenden Menge Ammoniak unter Hinzugabe von 25 Prozent Wasser hergestellt. Man gebraucht sehr wenig Flüssigkeit, da es unumgänglich nötig ist, einen sehr dicken Teig zu erhalten, jedoch muß das Kasein vollständig durchfeuchtet sein. Nach 5- bis 6-stündigem Stehen wird Wasser in hinreichender Menge hinzugegeben, damit ein dünner, rahmartiger Teig entsteht; nun läßt man 1 Stunde lang kochen, setzt dann 2 kg einer aus 10 Teilen Kautschuk, 20 Teilen Schwefelkohlenstoff und 2 Teilen Schwefel bestehenden Lösung hinzu. Schließlich gibt man noch Glyzerin hinzu, und zwar in einer der zu erzielenden Weichheit entsprechenden Menge. Drittens werden 40 kg staubfein gepulvertes Kolophonium im gleichen Gewicht Ammoniak aufgelöst; um die Auflösung zu beschleunigen, kann man im geschlossenen Wasserbad erwärmen. Die vorstehend beschriebenen Einzelbestandteile werden sodann unter gutem Rühren zu einem homogenen Brei vermischt und dieser schließlich in einem durch ein Wasserbad erwärmten Kneter weiter bearbeitet. Man läßt den Kneter so lange wirken, bis man einen schönen, dichten und sehr gleichartigen Teig erlangt hat. Nachher wird der Teig in eine Spiralknetmaschine getan, um die Luftbläschen zu entfernen, dann in geeignete Formen gegossen, unter starkem Druck gepreßt und hierauf trocknen gelassen. Sobald die derart erhaltenen Platten durchaus trocken sind, werden sie für je 1 mm Stärke 15 Minuten lang in einer Auflösung von 1 Teil Formaldehyd und 4 Teilen Wasser weichen gelassen, hierauf herausgezogen und wieder trocknen gelassen. Nach jetzt erfolgter Trocknung sind die Platten zur Verarbeitung auf Gebrauchsgegenstände fertig. Werden farbige Effekte gewünscht, so setzt man zur Masse vor der ersten Knetung eine hinreichende Menge basischer Anilinfarben hinzu. K.

D. R.-Patent Nr. 255538 vom 23. I. 1912, Zus. z. D. R.-Patent Nr. 254473. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von partiell hydrierten, zyklischen Kohlenwasserstoffen. Nach dem Hauptpatent werden Tetrahydroverbindungen der Benzolreihe erhalten, wenn man Monohalogensubstitutionsprodukte völlig hydrierter Benzolkohlenwasserstoffe, welche das Halogenatom im Kern enthalten, bei höherer Temperatur bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck über halogenwasserstoffbindende oder katalytisch wirkende Substanzen leitet. Das Verfahren ist nicht auf die genannten Monohalogenderivate beschränkt, sondern man kann ganz allgemein Halogensubstitutionsprodukte von monozyklischen Zykloparaffinen verwenden und so die verschiedensten partiell hydrierten zyklischen Kohlenwasserstoffe herstellen. Sie bilden wichtige Ausgangsmaterialien u. a. für die Herstellung von Kautschuk. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 56026. Emile Désiré Delahaye in Vésinet (Frankreich). Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders. Eine mit Gerbsäure versetzte, alkalische Lösung stickstoffhaltiger Substanzen (ammoniakalische Kaseinlösung) wird mit der Lösung eines Kautschuk-Surrogates (Accra) in Leinöl, mit durch Schwefelblüte vulkanisiertem Leinöl und einer Zelluloidlösung (enneanitrischer Zellulose $C_{28}H_{31}(NO_2)_9O_{20}$) vermengt und die Mischung auf ein Gewebe aus Baumwolle, Ramie oder dergl. aufgetragen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55050. Dr. Arthur Stähler in Berlin. Verfahren zum Prallmachen schlaff gewordener hohler Gummikörper. Schlaff gewordene hohle Gummikörper werden in die Atmosphäre eines durch Gummi diffundierbaren Gases, z. B. Kohlensäure, gebracht, die einen gewissen vom Grade der Schlaffheit abhängigen Ueberdruck aufweist. Nach einiger Zeit erscheint der Körper wieder völlig straff. Die Geschwindigkeit des Aufprallens kann durch Anwendung von Preßgas (1—25 Atmosphären und mehr) erhöht werden. Hierbei sind auch weniger gut diffundierbare Gase verwendbar, z. B. Sauerstoff, Luft, Methan, Kohlenoxyd. Bälle, beispielsweise Tennisbälle, können in die Gasatmosphäre gebracht werden, ohne daß ihre Hülle in irgend einer Weise verletzt wird. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 56071. James Hamilton in New-York (V. St. A.) Verfahren zur Herstellung von Blättern oder Folien. Man gießt gelöste Harze, Peche oder dgl. auf nicht adhäsierende Flächen aus, nachdem man die genannten Stoffe von ihrem Gehalt an natürlichen Fettstoffen, eventuell durch Verseifung befreit hat. Auch kann man verdünnte Salpetersäure als nicht adhärierende Fläche verwenden. K.

Schweizerisches Patent Nr. 55851. Zus. zum Patent Nr. 51291. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Man erhitzt eine Mischung von Isopren und Erythren eventuell in Gegenwart eines Polymerisationsmittels. K.

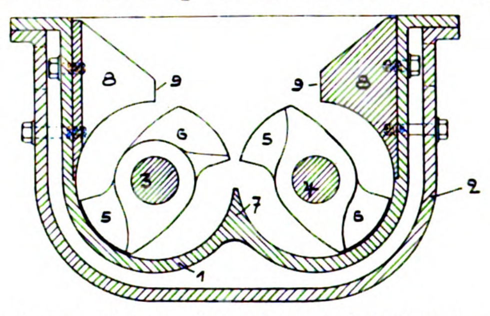
Schweizerisches Patent Nr. 55995. Emile Sucher in Versaille. Verfahren zum Härten und Konservieren von Holz. Man bringt das Holz in ein Bad einer antiseptischen Substanz, Natriumsilikat und einer Lösung erhalten durch Mazerieren von Holspänen in Gegenwart von Alkalikarbonat. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56153. Julius Stockhausen in Krefeld. Verfahren zur Herstellung einer elastischen Masse. Gelatine wird zweckmäßig bei höherer Temperatur (70°) mit Kampfer gemischt eventuell unter Zusatz von Lösungsmitteln wie Glyzerin oder Füllmitteln wie Goudron, Holzteer, Holzpech, Oele, Fette, Harze, Terpentin, Nitrozellulose, Kautschuk. Auch kann man das erhaltene Produkt härten oder vulkanisieren. K.

Britisches Patent Nr. 4065 v. J. 1912. Jaques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges. Vorrichtung zum Ueberführen von Zellulosefilms vom Gießtrichter auf die Führungswalzen. In den leeren Gießtrichter wird ein Stoffband eingelegt und zum Teil durch den Gießschlitz nach außen geführt. Hierauf dichtet man den Schlitz im Trichter durch ein Schnurstück ab und füllt die Zelluloselösung ein. Entfernt man nunmehr die Dichtung und legt das aus dem Schlitz des Gießtrichters heraushängende Band um die Führungswalzen in den Koagulierbädern, so wird beim Ingangsetzen der Aufwickelvorrichtung der an dem Bande haftende Film durch die Bäder usw. gezogen. H.

Britisches Patent Nr. 17726/1911. Michel Kochnitzky und Dr. Arthur Friedl in Brüssel. Verfahren zur Entharzung von Rohkautschuk. Das Rohmaterial wird mit Verbindungen behandelt, die man durch Mischen äquivalenter Mengen aromatischer Basen (Pyridin, Homologe des Pyridins, Anilin) mit Phenol oder Kresol erhält; hierauf wird der extrahierte Kautschuk mit verdünnter Lösung kaustischer Soda, Wasser und Dampf behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 29008 v. J. 1911. John Edward Pointon in Peterborough (Northampt.). Maschine zum Kneten und Mischen von Kautschuk. In einem Troge 1, welcher von einem Heizmantel 2 umgeben ist, drehen sich zwei parallele Wellen 3 und 4 in entgegengesetztem Sinne. Jede Welle trägt einen winkelförmigen Rührflügel 5, der sich von einem Ende der Welle bis zum anderen erstreckt, und außerdem einen etwa bis zur Mitte der Welle reichenden kurzen Flügel 6. Die Schenkel des Flügels 5 sind



verschieden lang, und liegt dem längeren Schenkel des auf Welle 3 sitzenden Flügels der kürzere des auf Welle 4 befindlichen gegenüber. Die Flügel 6 sind ebenfalls derart versetzt angeordnet, daß die Spitze des Flügels 6 auf Welle 3 dem Scheitel des Flügels 5 auf Welle 4 entspricht und umgekehrt. Der Boden des Troges 1 ist der Bahn der Flügel angepaßt, so daß ein zwischen die Rührer nach oben reichender Sattel 7 gebildet wird. Einsatzstücke 8, deren Fläche 9 schräg zu den Wellen verlaufen, schließen sich ebenfalls der Bahn der Rührflügel an. Die Stücke 8 können eventuell mit dem Troge aus einem Stück bestehen und mit Hohlräumen zum Beheizen versehen sein. H.

Französisches Patent Nr. 15927. Zusatz zu Patent Nr. 444026. Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Produkte. Man behandelt Gemische von oxydierten, fetten Oelen und Phenolen in Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Formaldehyd (andere Aldehyde oder Glycose, Laevulose) oder solchen abgebenden Substanzen. Eventuell setzt man vor der Kondensation Eiweißstoffe hinzu. K.

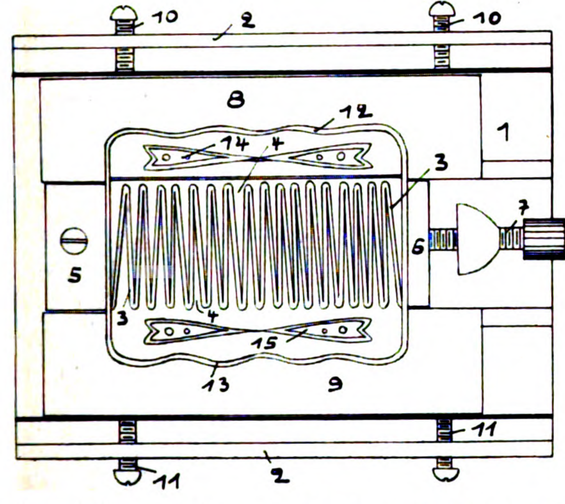
Französisches Patent Nr. 16033 (Zusatz zu Patent Nr. 443287). George A. Henderson. Verfahren zur Herstellung neuer faseriger Massen. Zerkleinertes Holz wird durch Extraktion seines Saftes beraubt und dann nach Imprägnierung mit Konservierungs- oder feuersichermachenden Mitteln und einem Klebstoff zu Stücken zusammengepreßt. K.

Französisches Patent Nr. 15963 (Zusatz zu Patent Nr. 430473). Fritz Peleumer Verfahren zur Herstellung von Schnüren aus Kautschuk, Guttapercha oder heißvulkanisierter Balata. Das heißvulkanisierte Material wird stark abgekühlt und 48 Stunden mit Gas unter so hohem oder höherem Druck stehen gelassen, als der Gasdruck war, unter dem das Material bei der Vulkanisierung stand. K.

Französisches Patent Nr. 15996. (Zusatz zum Patent Nr. 441268). Edouard Heusch. Verfahren zur Herstellung künstlicher Perlen. Um auf die Perlen Fischschuppen aufzubringen werden sie zuvor auf einem sehr dünnen Draht, der mit einer dünnen Klebstoffschicht überzogen ist, aufgereiht. K.

Französisches Zusatz-Patent Nr. 373354/15678. Thomas Gare in England. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Altkautschuk. Dem bekannten Formrohr, in dem die Zusammenpressung und die Erhitzung des Kautschukpulvers erfolgt, wird verschiedenartiges Material zugeführt. Es gelangt beispielsweise vor den oberen Teil des Preßstempels Hartkautschukpulver, vor den unteren Teil Weichkautschukpulver. Damit diese Stoffe sich in bestimmter Weise anordnen, ist am vorderen Ende des Formrohrs eine feststehende Trennplatte vorgesehen, welcher ein Schlitz im Kopf des Preßkolbens entspricht. Das eine Material wird demgemäß über, das andere unter der Trennplatte vorgeschoben, bis sich beide nach Passieren der Platte berühren und beim weiteren Pressen eine feste Verbindung eingehen. In ähnlicher Weise werden Stoffeinlagen angebracht, indem ein Stoffband durch einen Schlitz im Preßkolben und eine feste Führung im vorderen Teil des Formrohres zugeleitet wird. H.

Französisches Patent Nr. 442640. Erste Prager Zelluloid-Kammwarenfabrik Brüder Lux in Oesterreich. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kämmen aus Zelluloid. Aus einer Materialplatte werden zwei Kämme nach dem Dublierverfahren hergestellt unter Verwendung einer einseitigen Stanze. Diese besteht aus einer Grundplatte 1 mit zwei Längsleisten 2, auf welcher eine Anzahl von Stanzmessern 3 für jeden Kammzahn vorgesehen ist. Zwischen den Messern 3 sind Zwischenstücke 4 angeordnet. Die Messer und die Zwischenstücke werden zwischen einer auf der Platte 1 festen Widerlagsplatte 5 und einer beweglichen Platte 6 mittels Schraube 7 fest zusammengepreßt, alle diese Teile sind daher auswechselbar und können zur Herstellung



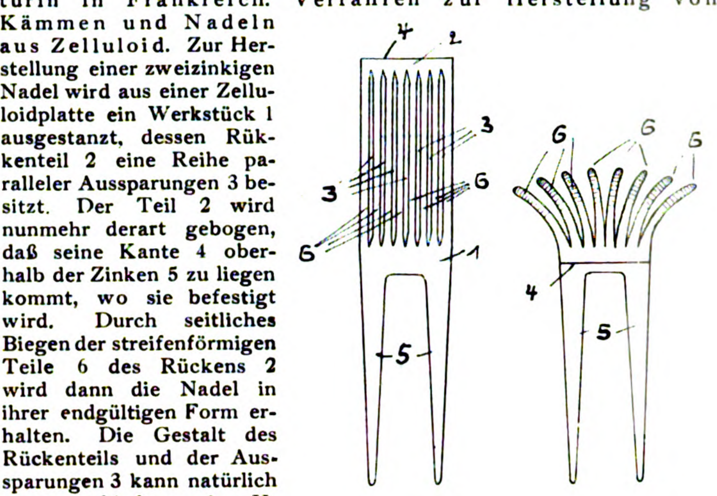
verschiedener Kämme in ihrer Anordnung verändert oder durch andere Teile ersetzt werden. Zwei weitere Platten 8 und 9, welche mittels Schrauben 10 und 11 gegen das Zahnfeld gepreßt werden können, tragen Bandmesser 12 und 13 zum Ausschneiden der Kammrücken und Stanzteile 14 und 15 zur Herstellung von Verzierungen. Wird eine erwärmte Zelluloidplatte gegen die Stanze gepreßt, dann werden zwei Kämme nahezu völlig fertig ausgestanzt. Die Messer sind so ausgebildet, daß auch die Facetten geformt werden und die Kämme nur noch poliert und eventuell gebogen werden müssen. Die in den Raum zwischen den Stanzmessern hineingepreßten Kammzähne können sich um ein Geringes in der Querrichtung krümmen, so daß Kämme mit widerstandsfähigeren Zähnen als sonst bei Benutzung der gleichen Materialplatte erhalten werden. H.

Französisches Patent. Nr. 444026. Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Produkte. Man behandelt oxydierte fette Oele, eventuell in Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Formaldehyd oder solchen entwickelnden Substanzen. K.

Französisches Patent Nr. 444062. Samuel Block und Salomon Benima. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukfüllmittels. Man läßt die Haare von Seetieren in Wasser kochen, sammelt den dabei erhaltenen unlöslichen Rückstand, versetzt ihn mit einem Konservierungsmittel (Sublimat, Phenol), trocknet und pulverisiert ihn. K.

Französisches Patent Nr. 444184. Portolae Holzmasse, G. m. b. H. Verfahren zur Herstellung einer Kunstmasse aus Holzabfällen. Holzspäne oder -mehl werden in Viskose übergeführt, der gelatinösen Masse Wasser zugesetzt und sie alsdann zusammengepreßt. K.

Französisches Patent Nr. 443043. Jules-Charles Voiturin in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von Kämmen und Nadeln aus Zelluloid. Zur Herstellung einer zweizinkigen Nadel wird aus einer Zelluloidplatte ein Werkstück 1 ausgestanzt, dessen Rükkenteil 2 eine Reihe paralleler Aussparungen 3 besitzt. Der Teil 2 wird nunmehr derart gebogen, daß seine Kante 4 oberhalb der Zinken 5 zu liegen kommt, wo sie befestigt wird. Durch seitliches Biegen der streifenförmigen Teile 6 des Rückens 2 wird dann die Nadel in ihrer endgültigen Form erhalten. Die Gestalt des Rückenteils und der Aussparungen 3 kann natürlich eine verschiedene sein. H.



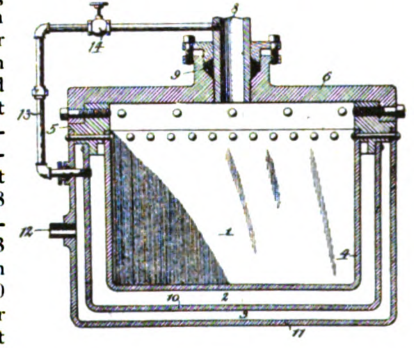
Französisches Patent Nr. 444628. Mc. Graw-Tire and Rubber Co. in Amerika. Vulkanisiervorrichtung. Die Vorrichtung besteht aus einem offenen Behälter, in dem ein flüssiger Brennstoff verbrannt wird. Der Behälter wird mittels einer Preßvorrichtung gegen den zu vulkanisierenden Gegenstand gepreßt und enthält eine Anzahl von Rippen, Vorsprüngen und dergleichen auf dem Behälterboden, durch welche die bei der Verbrennung des Brennstoffes im Behälter entstehende Wärme auf den Behälterboden geleitet wird. H.

Französisches Patent Nr. 444992. Edmond Carrez. Verfahren zur Dekoration von Zelluloidkämmen. Perlmutter wird auf die zweckmäßig durch ein Zelluloidlösungsmittel erweichten Oberflächen der Kämme aufgebracht. K.

Französisches Patent Nr. 444963. Thomas Daniel Kelly. Dehnbare, als Ersatz für Kautschuk dienende oder wie unlöslicher Leim verwendbare Masse. Man läßt Torf, ölhaltige Körner oder die Hülsen und den Spreu von Körnern oder Pflanzen holziger Natur in einer Alkalilösung kochen in einem geschlossenen Gefäß und mischt sie alsdann mit vegetabilischem oder mineralischem Oel zu einem Creme. K.

Französisches Patent Nr. 445244. Ernst Kuhn. Verfahren zur Holzkonservierung. Das Holz wird mit Abwässern von der Ammoniakgewinnung aus Gaswasser oder anderen unter eventuellem Zusatz anderer Konservierungsmittel imprägniert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1025321. William Charles Silverson in Buffalo (New-York). Vorrichtung zum Imprägnieren von Textilwaren mit Kautschuk. Der Kessel 1, welcher die Kautschuklösung aufnimmt, ist umgeben von einem Mantel 10 und dieser wieder von einem weiteren Mantel 11. Der Kessel 1 wird durch einen Deckel 6 luftdicht verschlossen, nachdem Kautschuklösung und die zu behandelnden Waren eingebracht sind. Hierauf wird durch Rohr 8 Preßluft in den Kessel eingelassen, ebenfalls durch Rohr 13 auch der Raum 2 zwischen Kesselwand 4 und Mantel 10 mit dieser Luft gefüllt. Zur Heizung des Kessels dient durch Rohr 12 in den Raum 3 geleiteter Dampf. Zum Imprägnieren von Stoffen für Treibriemen wird empfohlen im Kessel 1 eine Pressung von 34 Atmosphären, im Raum 2 eine solche von 18 Atmosphären und eine Heizung auf 176° anzuwenden. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1028067. Andrew C. Bolton in New-York. Maschine zur Herstellung von Schläuchen. Die Arbeitsfläche des Tisches 1 (Fig. 1) wird von Platten 2 gebildet, welche an endlosen um Räder 3 und 4 laufenden Ketten befestigt sind, die in der Pfeilrichtung bewegt werden. Oberhalb des Tisches ist an einem diagonal verlaufenden Träger 5 eine Anzahl von kegelförmigen Rollen 6 angeordnet, die in verschiedener Höhe eingestellt werden können; die Kegelflächen sind rauh. Ein Kautschukstreifen, der die Außenschicht des fertigen Schlauches bilden soll, ist auf eine Rolle 7 aufgewickelt und wird über eine Führungsplatte 8 zum Arbeitstisch auf die Platten 2 gebracht. Der Einlagestoff befindet sich auf Rolle 9 und gelangt von dort nach Passieren einer Heizkammer 10 ebenfalls auf die Arbeitsfläche des Tisches 1. Der mit dem Einlagestoff aufgewickelte Mitläufer wird auf Rolle 11 aufgewunden. Die Herstellung der Schläuche erfolgt auf Dornen, welche aus einem elastischen Schlauch bestehen, der an beiden Enden verschlossen und mit

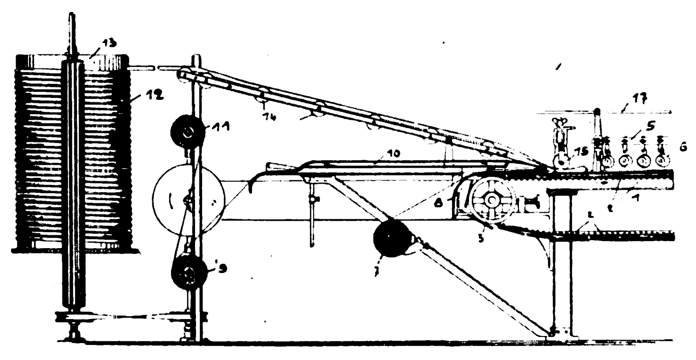


Fig. 1.

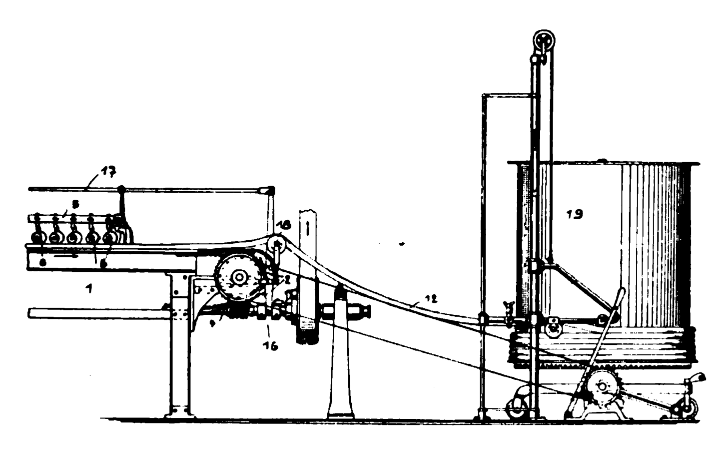
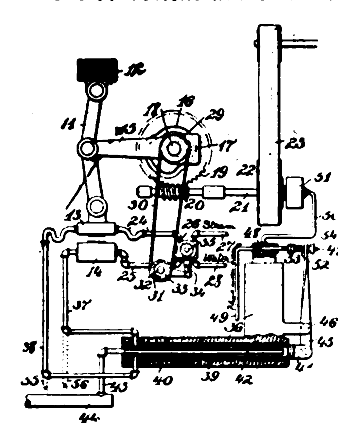


Fig. 2.

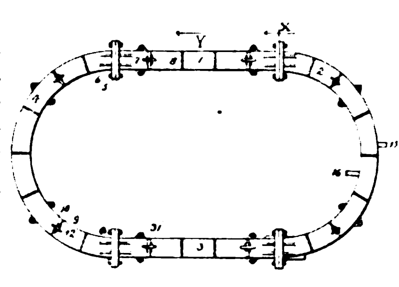
Druckluft gefüllt ist. Ein solcher Dorn 12 befindet sich auf der Trommel 13 und wird über Rollen 14 auf den Arbeitstisch geleitet, wo er mittels einer federbelasteten Walze 15 auf den Einlagestoff aufgepreßt wird. Am entgegengesetzten Ende des Tisches 1 (Fig. 2) ist der Antrieb für die Kettenräder 3 und 4, die Aufwickelvorrichtung für den Mitläuferstoff und die Trommel 13 vorgesehen. Die Einrückvorrichtung 16 kann durch eine über Tisch 1 entlang geführte Stange 17 von beliebiger Stelle am Tisch ein- oder ausgerückt werden. Der Dorn 12 mit dem fertigen Schlauch verläßt über Rolle 18 den Arbeitstisch und wird auf eine Trommel 19 aufgewunden, die entsprechend angetrieben wird. Nachdem Außenkautschuk, Einlagestoff und Dorn in der erwähnten Weise auf den Tisch 1 gebracht sind, wird die Maschine in Gang gesetzt. Die Stoffe werden demgemäß durch die Platten 2 über den Tisch bewegt und mittels der Rollen 6 um den Dorn 12 gewickelt, der hierbei diagonal über den Tisch geführt wird. Ist die Trommel 19 völlig mit Schlauch umwickelt, so wird sie mit diesem in einen Vulkanisierkessel befördert. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1030408. Emil G. Jegge in Newark (New Jersey), Presse für plastische Stoffe. Die Presse besteht aus einer festen Platte 14 und einer beweglichen Platte 13, welche gegen die feste mittels Kniehebel 11 gepreßt wird, der durch Kurvenscheibe 16 unter Vermittlung des Armes 15 angetrieben wird. Die Preßplatten sind hohl und mit Zuflußröhren 24, 25, sowie Ableitungen 37, 38 versehen. Dampf aus Rohr 27 oder Wasser aus Rohr 28 wird abwechselnd in die Preßplatten geleitet, so daß das zu pressende Material zunächst heiß gepreßt und dann unter Druck abgekühlt wird. Die Zuleitung von Heiz- und Kühlmittel wird durch einen Hahn 35 geregelt, der periodisch mittels Exzenter 33 und Hebel 34 gedreht wird. Die Rohre 37, 38 sind an ein dünnwandiges Rohr 39 angeschlossen, das durch Hebel 45 mit einem den Zufluß von Druckwasser aus Rohr 49 zur Kupplung 51 regelnden Ventil 47 verbunden ist. Strömt Dampf durch Rohr 39, so dehnt dieses sich aus, der Hebel 45 dreht sich derart, daß die Zufuhr von Druckwasser abgesperrt wird, die Kupplung 51 wird demgemäß eingerückt und die Maschine kommt zum Stillstand. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1035788. Arthur Heinemann in London. Synthetischer Kautschuk. Man mischt dem zu polymerisierenden Isopren einen Eiweißstoff vegetabilischen oder animalischen Ursprungs (z. B. Keratin, reines Protein oder Pepton) bei und führt das Gemisch alsdann in bekannter Weise in Kautschuk über. Das alsdann erhaltene Produkt soll die Elastizität und Widerstandsfähigkeit des Naturkautschuks aufweisen. K.

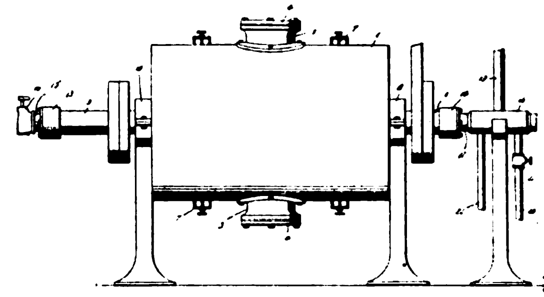
Amerikanisches Patent Nr. 1037187. Alexander Adamson in Akron (Ohio). Vulkanisierform. Der Oberteil der Form besteht ebenso wie der Unterteil aus mehreren Stücken 1, 2, 3, 4, die mit Flanschen 5 versehen und durch Schrauben 6 miteinander fest verbunden sind. Rippen 7, 8, 9 dienen zur Versteifung der Formplatten, Bügel 12 zum Abheben des Oberteils mit einem Kran. Die einander berührenden Flächen der Formplatten weisen die Formhohlräume auf, die, in Spiralen angeordnet, einen einzigen Kanal von sehr großer Länge bilden. Außerdem enthält die Form Heizkammern, durch welche mittels Röhren 15, 16 Dampf geleitet werden kann. Nachdem in den Unterteil der Form der Kautschukgegenstand eingebracht ist, wird der Oberteil aufgelegt und durch Schrauben 31 angepreßt. Hierauf erfolgt die Vulkanisierung durch Einleitung von Heizdampf. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1037832. Harold Melville Newton in St. Louis (Missouri). Konserviertes Holz. Das Holz ist mit einem Gemisch von Kreosotöl und einem Kohlenwasserstofföl vom spez. Gewicht 1,13 bei 15° C. imprägniert worden. Das letztgenannte Oel wird durch Behandeln von (Asphalt-)Petroleum zwecks Gewinnung von Petroleum und Wassergas erhalten. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1038950. Fritz Peleumer in Dresden. Verfahren zur Herstellung heißvulkanisierten Schaumes aus Kautschuk, Guttapercha und Balata. Man läßt während der Heißvulkanisierung von Rohmaterial oder teilweise vulkanisiertem Material ein Gas unter so hohem Druck durch das Material hindurchströmen, daß das Gas die Struktur des Materials durchdringt, worauf beim Aufheben des Druckes das Material in Schaum übergeführt wird. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1039010. James Bardsley in Akron (Ohio). Vorrichtung zum Regenerieren von Kautschuk. Ein innen mit Blei ausgekleideter Kessel 1 ist drehbar in Gestellen 10 gelagert und wird während des Arbeitsvorganges in Umdrehung versetzt. Der Kautschuk wird ebenso wie die erforderlichen Chemikalien durch die Füllstutzen 3 eingebracht und durch radiale im Kessel angeordnete mit Zähnen versehene Platten aufgerührt. Durch die Stopfbüchse 14 ist ein Rohr 17 durch den hohlen Zapfen 9 hindurch in den Kessel eingeführt und erstreckt sich fast bis zum gegenüberliegenden Kesselboden. Während es an diesem Ende verschlossen ist, sind an dem im Kessel befindlichen Stück viele feine Bohrungen



vorgesehen, aus welchen der durch ein Injektorrohr 19 zuströmende Dampf austritt. Ist der Kautschuk mehrere Stunden lang der Wirkung des Dampfes und der Lösungsmittel ausgesetzt, so wird durch Rohr 20 Wasser zugelassen, das von dem durch Injektorrohr 19 strömenden Dampf in den Kessel befördert wird. Hierdurch wird der Kautschuk gründlich ausgewaschen, wobei Rohr 15, welches mittels Stopfbüchse 13 an den hohlen Zapfen 9 angeschlossen ist, das Abfließen des Waschwassers gestattet. Nach dem völligen Entfernen der im Kessel enthaltenen Flüssigkeit durch Ventile 7 wird einer der Deckel 4 abgeschraubt und der Kautschuk herausgenommen. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1039741. Fritz Hofmann und Konrad Delbrück in Elberfeld und Kurt Meisenburg in Leverkusen. Verfahren, um Kautschuksubstanzen vor dem Klebrigwerden und Harzigwerden zu schützen. Die (synthetischen) Kautschuksubstanzen werden mit Alkali (Ammoniak, Dimethylamin usw.) behandelt. K.

Amerikan. Patent Nr. 1039860. Moritz Weishaus in Berlin. Verfahren zum Handspalten von Fischbein. Die Fischbeinstäbe werden vom faserigen Ende aus mit einem Messer von Hand gespalten, nachdem das faserige Stück abgeschnitten worden ist. Das Messer folgt hierbei ohne weiteres dem Verlauf der Fasern, so daß diese nicht wie beim Spalten mit einer Maschine zerschnitten werden. Die erhaltenen Stäbchen werden hochkantig gerade gepreßt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1040838. Charles L. Alexander in Charlotte (Nord-Carolina). Plastische Metallmasse. Gold oder ein anderes Metall wird in fein verteiltem Zustande mit einem wachsartigen Bindemittel vermischt. K.



Wirtschaftliche Rundschau.

Kunstseide. Der Markt hüllt sich in ein undurchsichtiges Dunkel, d. h. man weiß nicht, wie die Tagespreise sind, weil nichts gehandelt wird. Die letzten großen Abschlüsse sind vor Ausbruch des Balkankrieges zustande gekommen zu Preisen von 12,50 bis 13 Mk. per Kilo für die couranten Titres. Mit ihnen sind aber auch die maßgebenden Kunstseidenfabriken beinahe ausverkauft gewesen per 1913. Infolgedessen hatte die mit dem Balkanwirren eintretende allgemeine Abflauung des ganzen Kunstseidengeschäfts keinen Einfluß mehr auf die Preisbildung pro 1913. Auch die in stillen Zeiten in der Regel eintretenden Zwischenofferten von Leuten, die aus der schwachen Hand kaufen, um die Ware unter Tages- und Kontraktpreisen den Markt verwirrend, wieder anzubieten, fehlen fast gänzlich, weil die größeren Fabriken ihre Abnehmer nicht um Dispositionen drängen, sondern große Lieferungsstundungen eintreten lassen. Die mit flauem Geschäft sich einstellenden Chikanen einzelner Konsumenten zwecks Befreiung von Kontraktsverpflichtungen in der Aussicht auf vielleicht sich bietende günstigere Einkaufsgelegenheit oder Preisermäßigung sind natürlich auch jetzt nicht ausgeblieben. Die Hoffnung auf billige Preise ist allerdings wenig begründet; die Mode ist dem Kunstseidenartikel in gewissen Arten der Besatzbranche immer noch sehr gewogen. Mit dem weiteren Schnitt der Damenkleider werden auch andere Besätze, die bisher totlagen, zur Anwendung kommen und Seide verschlingen, ganz abgesehen von der Weberei, die für die Kunstseidenerzeuger als neuer Faktor seit ungefähr einem Jahre aufgetreten ist, große Quantitäten übernommen hat und deren Bedarf sich noch immer steigert. Der einzige hemmende Faktor zur allgemeinen Belebung ist die politische Situation. Die Aufklärung derselben kann aber nur eine Frage von wenigen Wochen, vielleicht auch nur Tagen, sein, und die Erfahrung lehrt, daß nach derartigen unsicheren Perioden ein um so lebhafteres Einsetzen des Geschäfts folgt. (Chemn. Tgb.)

Deutsche Zelluloid-Fabrik, A.-G. in Leipzig. Das Unternehmen erziele einen Reingewinn von 519 924 Mk. (i. V. 401 059 Mk.). Hieraus sollen 14 pCt. (16 pCt.) Dividende verteilt und 200 700 Mk. (182 231 Mk.) zu Abschreibungen und 525 000 Mk. (50 000 Mk.) zu Sonderabschreibungen verwandt werden. Die Rücklagen sind aufgefüllt.

Erhöhung der Korkpreise. Eine abermalige Verteuerung von 10 pCt. hat, mit Wirkung ab 1. Januar, der Verband der deutschen Korkindustriellen beschlossen. Er begründet diese Maßnahme mit der fortdauernden Preissteigerung des Rohmaterials (Korkholz) in Portugal und den übrigen Produktionsländern. Auch sei die fertige spanische Ware (Korkstopfen) teurer geworden, durch die unsicheren Zustände in Portugal und die maßlosen Forderungen der Korkarbeiter daselbst werde der Einkauf von Korkholz immer mehr erschwert.

Kautschuk und Kautschuk-Aktien. Die Haltung sowohl des Kautschuks als der Kautschuk-Aktien während der letzten Monate läßt erkennen, daß die übeln Folgen des Booms vom Jahre 1910, wo der Rohstoff und die Aktien übertrieben hohe Preise erreichten, überwunden sind. Eine Anzahl wertloser Gesellschaften (meist solcher, die sich mit dem Sammeln von wild wachsendem Kautsckuk befaßten) ist zugrunde gegangen, die große Mehrzahl neuer gesunder Unternehmungen hat die Kinderjahre hinter sich und nähert sich der Zeit, wo Dividenden abfallen werden, die von den ältern Pflanzungen schon in reichlichem Maße seit einigen Jahren ausgeschüttet wurden. Nach langen Schwankungen scheint der Preis für Kautschuk sein Gleichgewicht gefunden zu haben; die Voraussagungen, denen man während des Rückschlags nach dem erwähnten Boom öfters begegnete, daß mit der steigenden Hervorbringung der Preis des Rohstoffs auf 2½ s das Pfund (engl.) sinken werde, haben sich nicht bewahrheitet, ebensowenig Erfolg haben bisher die Bemühungen gehabt, Kautschuk künstlich in solchen Mengen und zu Preisen herzustellen, die für praktische Zwecke in Betracht kommen könnten. Von dem künstlich herzustellenden Kautschuk hört man jetzt wenig, während der Preis des Rohstoffs ungeachtet der gewaltig gestiegenen Produktion und des entsprechenden größern Angebots unter der Hand sowohl als in den alle 14 Tage in London stattfindenden Versteigerungen eher eine festere Richtuug angenommen hat. Uebrigens gelangt nur ein verhältnismäßig geringer Teil des Rohstoffs in die öffentlichen Versteigerungen; im letzten Jahre insgesamt nur 16 657 t (i. V. 9457 t), für die durchschnittlich 4 s 7½ d (5 s ⅝ d) das Pfund erzielt wurden. Namentlich sind die Pflanzungen in den Malayenstaaten imstande, einen großen Teil ihrer Ware unter der Hand auf monatliche Ablieferung zu verkaufen. In der letzten Zeit wurden zahlreiche dergleichen Abschlüsse auf der Grundlage von 4—4½ s das Pfund gemacht. Die günstigere Lage des Rohstoffs fußt auf dem stetig und erheblich steigenden Verbrauch. Während man früher mit einer jährlichen Verbrauchszunahme von 10% rechnete, schätzt man jetzt die Zunahme im Hinblick auf die gewaltige Ausdehnung der Kraftfahrzeug-Herstellung auf etwa 30%. In urteilsfähigen Kreisen schätzt man die letztjährige Hervorbringung von Kautschuk auf weniger als 100 000 t, den Verbrauch auf etwas mehr als diesen Betrag. Bei solcher Lage der Dinge ist es leicht erklärlich, daß sich während der letzten Monate für Kautschuk-Aktien eine belangreiche und kapitalkräftige Beteiligung an der Wertpapierbörse entwickelt hat, die sich namentlich auf die Aktien von Pflanzungen erstreckt, die eben erst mit der Ausschüttung von Dividenden begonnen haben oder sich dieser nähern. Viele der gut verwalteten ältern Pflanzungen ergeben zu den heutigen Aktienpreisen einen Ertrag von 9—12%, wobei noch berücksichtigt werden muß, daß die gut gepflegten Pflanzungen stetig an Wert und Ertragfähigkeit zunehmen, daß man also nicht, wie bei Grubenwerten, einen wesentlichen Teil der Dividende auf Abschreibung des Kapitals zu verwenden nötig hat. Allerdings müssen die Kautschuk-Aktien als eine spekulative Anlage erachtet werden, denn möglich wäre es ja immerhin, daß es demnächst gelänge, den Stoff künstlich zu erzeugen, oder daß der Verbrauch, anstatt wie jetzt die Produktion zu übersteigen, wesentlich unter diese sänke. Nach keiner dieser beiden Richtungen hegt man indes viel Besorgnisse. Bedenkt man, daß die gut geleiteten Pflanzungen den Stoff zu 1½ s das Pfund erzeugen, so liegt es auf der Hand, daß sie weder von künstlich zu erzeugendem Kautschuk noch von einem stärkern Preisrückgang auf die Dauer viel zu leiden hätten. Wiche der Preis auf etwa 2½ s, so würde das zweifellos die Produktion vermindern und den Verbrauch erheblich steigern und dies bald wieder zu bessern Preisen führen. Aber selbst zum Preise von 2½ s könnten die besten Pflanzungen noch gut bestehen. Die Zahl der guten und gut geleiteten Pflanzungen ist wesentlich größer, als man nach den trüben Erfahrungen in der Boom-Zeit annehmen sollte, und wenn hier einige wenige davon herausgegriffen und namentlich angeführt werden, so ist damit selbstredend keine besondere Empfehlung der betreffenden Aktien verknüpft. Zu den ältern, anerkannt hervorragend guten Pflanzungen zählen Anglo-Malay, Vallambrosa, Selangor und United Serdang, zu den jüngern London Asiatic und Brieh. Betreffs mehrerer liegen bereits die Ertragsziffern für das abgelaufene Jahr vor. Die London Asiatic erntete 698 568 Pfd. (i. V. 352 686 Pfd.), die Selangor 521 259 Pfd. (276 759 Pfd.), die Anglo Malay 934 595 Pfd. (772 107 Pfd.). Unter Zugrundlegung des heutigen Marktwertes der Aktie berechnet sich der Wert des angepflanzten Acre (1 Acre = rund 40 Ar) auf etwa 290 £ für Anglo Malay, 200 £ für Vallambrosa, 180 £ für United Serdang, 230 £ für London Asiatic, 110 £ für Brieh und 270 £ für Selangor. Mittelbar ersieht man daraus, daß bei der Wertschätzung der Aktie noch andere Umstände als die Zahl der bepflanzten Fläche mitsprechen. Brieh hat jüngst erst mit einer Dividende begonnen, im Jahre 1911 erntete sie 69 000 Pfd., für das letzte Jahr rechnet man auf 93 500 Pfd.). Eine besonders günstige Meinung hat man betreffs der weitern Entwicklung der London Asiatic. (Köln. Ztg.)

Textilose. In der Juteindustrie des In- und Auslands studiert man derzeit ein Kunstgarn, das möglicherweise den Juteweberei en bei der Herstellung vieler Artikel einen Teil- oder Vollersatz für die Naturjute bietet. Ein solches Surrogat mag, wenn sein Herstellungspreis billig, der Jute-Industrie nicht unerwünscht sein, nachdem der seitherige alleinige Rohstoff — bei dem stetig wachsenden Konsum vieler Industrien an Säcken, Wandbespannungen, Kabelgarnen usw, und bei einer gewissen Beschränktheit der Anbaumöglichkeiten für Jute auch in Indien — sich gegen frühere Jahre (1901!) erheblich verteuert hat. Seitens der Teppichfabrik Claviez in Adorf ist nun vor längerer Zeit ein Verfahren gefunden worden, mittels dessen aus besonders kräftigem Holzpapier durch Aufpressung eines Schleiers aus Baumwollfasern nach Zerlegung des Papiers in Streifen ein webbares Garn gesponnen werden kann. Die Patente zu dieser „Textilose"-Fabrikation hat für Deutschland, Oesterreich-Ungarn, Rußland und Rumänien die Textilose G. m. b. H. in Berlin erworben, an der u. a. Herr Fritz v. Friedländer-Fuld ein größeres Interesse besitzt. Diese Patentgesellschaft ist vor einiger Zeit mit dem ziemlich fest geschlossenen österreich-ungarischen Jutekartell übereingekommen, gemeinschaftlich mehrere Textilosegarnfabriken in Oesterreich und Ungarn in Aktienform zu errichten, von denen die erste in Fleißen in Böhmen im Bau ist. Eine weitere Fabrik entsteht in Oppeln, wo eine besondere deutsche Textilose G. m. b. H. unter Beteiligung weiterer Großkapitalisten (Fürst Pleß) als Tochtergesellschaft der Berliner G. m. b. H. gebildet wurde. Diese Fabrik und Spinnerei blieb aber außer Beziehungen zur deutschen Jutekonvention: ob diese letztere sich später noch einmal an dem neuen Verfahren beteiligen wird, ist nicht vorherzusehen. Jedenfalls schweben derzeit keine Verhandlungen; das Gleiche gilt noch bezüglich der russischen und rumänischen Patente. Herr Claviez hat aber für eine Reihe von anderen Ländern seine Verfahren an eine französische Gesellschaft, La Textilose in Paris, abgetreten bezw. er steht anscheinend im Begriffe, weitere Lizenzen abzutreten, und hierauf bezieht sich wohl auch die Meldung, wonach eine internationale Kapitalistengruppe wegen Ankaufs der noch verfügbaren Textilosepatente mit „dem deutschen Textilosekonzern" verhandele, und wonach mit französischem Bankkapital in Spanien eine Garnfabrik für 12 000 kg Tagesleistung errichtet werde. Unter dem „deutschen Textilosekonzern" ist also in diesem Falle nicht die Berlinschlesische Gruppe zu verstehen." (Frankf. Ztg.)

Parà und Amazonas (von Professor Dr. Hermann Dürck). Ganz Parà und Amazonas, zusammen wohl auch unter dem Namen „Amazonien" bekannt, zwei brasilianische Staaten, die allein 6 mal so groß wie ganz Deutschland sind, von denen aber nur der kleinere Teil als erforscht gelten kann, leben ausschließlich von einem Export-Artikel, um den sich hierzulande alles und jedes dreht, der das ganze Leben aller Volksschichten, Brasilianer sowohl als Fremder beherrscht, vom Gummi oder, wie man ihn hier nennt, von der Borracha. Milliarden sind in seiner Gewinnung angelegt. Für eine volle Milliarde Rohgummi braucht gegenwärtig alljährlich die Welt und verarbeitet sie jährlich zu Kautschukwaren im Werte von

nicht weniger als drei Milliarden Mark. Der Weltverbrauch an Gummi beträgt jetzt nahezu hunderttausend Tonnen jährlich. Man kann ruhig sagen, das Gummiproblem ist eine der größten wirtschaftlichen Fragen, welche die Welt jemals bewegt haben. Kein anderer Artikel, der durch Kaufmannshand geht, hat in so unglaublich kurzer Zeit einen solchen Siegeszug über die ganze Erde genommen. Was wäre unsere ganze moderne Industrie, ja unser ganzes Leben heute ohne den Gummi? Ohne Gummi nicht die modernen Verkehrsmittel vom Zweirad bis zum Automobil, Lastwagen, Aeroplan, Luftschiff; ohne Gummi kein Kabel, kein weltumspannender Gedankenaustausch. Was die Zukunft hier bringen wird, ist unsicher aber heiß umstritten: Hunderttausende knüpfen ihre kühnsten Hoffnungen daran, andere Hunderttausende zittern vor der Entscheidung, die vermutlich in der allernächsten Zeit fallen wird und muß. Wer wird der Sieger bleiben in dem Konkurrenzkampfe, der Rohgummi, der Parágummi, wie er auf der ganzen Welt und mit Recht genannt wird, da er ausschließlich durch den Hafen von Parà läuft, der Plantagengummi, der hauptsächlich mit englischem Kapital in Indien, Ceylon, Burma, in den Malayenstaaten, in Sumatra und Borneo gebaut und erzeugt wird, oder der künstliche Gummi, dieses neueste Wunder der chemischen Industrie, an dessen marktfähiger Herstellung im großen in Deutschland bei Friedr. Bayer (Elberfeld), in England, Frankreich und in Belgien mit rastlosem Fleiß und mit atemloser Spannung gearbeitet wird? Einstweilen scheint das alte indianische Waldprodukt, der Parágummi auf allen Linien gesiegt zu haben und die eben geschlossene große Gummiausstellung in New-York, die eine Industrieschau über diesen unermeßlich wichtigen Artikel darstellte, hat dem brasilianischen Erzeugnis, dem geronnenen Safte der Hevea Brasiliensis, den ersten Preis zuerkannt. Brasilien jubelt und hofft auf die Wiederkehr goldener Tage wie vor zwei Jahren, als das Kilo Rohgummi hier für 15 Milreis (etwa 20 Mark) gehandelt ward und von einem Tag zum andern unermeßliche Vermögen verdient wurden. Es ist doch jedenfalls eine höchst merkwürdige und in ihrer Art einzige Erscheinung, daß eine uralte indianische Hausindustrie, die in Amazonien unter den eingeborenen Indianern seit unvordenklichen Zeiten zur Herstellung von Schuhen, Kappen, Taschen und anderen kleinen Gebrauchsgegenständen geübt wurde, deren Kenntnis der alten Welt zuerst am Ende des 18. Jahrhunderts durch den französischen Astronomen La Condamine vermittelt wurde, aber ganz unbeachtet blieb, unsere europäische und die nordamerikanische Industrie und den Handel mit einem Male in der Weise beherrschen kann wie es heute der Fall ist. Wir stolzen Europäer suchen doch sonst beim „Wilden" Bedürfnisse zu wecken, um ihn zum Käufer unserer Ware zu erziehen. Beim Gummi ist es umgekehrt gegangen. Der rothäutige Wilde hat dem schlauen Europäer gelehrt, was man aus der Milch des Gummibaumes machen kann, wie man sie gewinnt, wie man sie fest macht und ihr die unschätzbarste Eigenschaft, die Elastizität, bewahrt; der gelehrige Europäer hat die Unterweisung allerdings erst nach auffallend langer Zeit verstanden und nun auf einmal hat sich die ganze gewaltige europäisch-nordamerikanische Industrie des Gegenstandes bemächtigt und er ist zur unabsehbaren und, wie es den Anschein hat, unversieglichen Goldquelle für seine Heimat geworden. (Aus den Münchner Neuesten Nachr.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

29 b. B. 65 475. Herstellung möglichst ammoniakarmer und möglichst kupferreicher Kupferoxydammoniaklösungen. B. Borzykowski in Charlottenburg. — 7. XII. 11.

12 q. A. 21 701. Herstellung von löslichen, schmelzbaren, harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — J. W. Aylsworth in East Orange. — 10. II. 11.

28 a. C. 20 394 und C. 20 710. Herstellung von Leder und lederartigen Erzeugnissen. — Chemisch-Technol. Studiengesellshaft m. b. H. in Hersfeld. — 21. II. 11. bezw. 22. V. 11.

39 b. M. 47 809. Herstellung fester, elastischer und teilweise zäher gutklebender Massen aus trocknenden oder halbtrocknenden fetten Oelen. — Dr. W. Meusel in Berlin. — 8. V. 12.

39 b. C. 21 327. Herstellung von Fäden aus Viskose. — Chem. Fabrik von Heyden, A.-G., in Dresden. — 2. XII. 11.

38 h. D. 24 953. Verfahren zur künstlichen Verfärbung von Werkhölzern für die Kunsttischlerei. — Deutsche Werkstätten für Handwerkskunst in Hellerau-Dresden. — 1. IV. 11.

12 o. A. 21 107. Darstellung von Zelluloseestern. — Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation in Berlin. — 4. IX. 11.

22 h. F. 35 135. Ueberführung der Oxydationsprodukte des Leinöls in lösliche Form. — Fridemann in Löfed, Forshaga, Schweden. — 19. IX. 12.

29 b. D. 27 042. Erhöhung der Elastizität der aus Lösungen von Albumin in Ameisensäure gewonnene Körper. — G. Diesser in Zürich. — 30. V. 12.

29 b. S. 35 717. Herstellung von Kunstfäden. — Dr. L. Sarason in Berlin. — 22. II. 12.

39 b. F. 34 529. Kautschukersatz. Zus. zu Pat. 250 920. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen. — 25. V. 12.

39 b. L. 34 636. Herstellung plastischer Massen. (Zus zu Pat. 246 443). — Dr. L. Lilienfeld in Wien. — 28. VI. 12. (18. 7. 11).

12 o. G. 36 155. Verfahren zur Herstellung von zur Unterführung in Kautschuk oder kautschukartigen Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen. (Zusatz zu Patent 249 947). — Dr. K. Gottlob in Elberfeld. — 26. II. 12.

29 a. G. 36 126. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer Fadenmasse aus künstlicher Seide. — Paul Girard. Lyon, Frankreich. — 20. II. 12.

29 b. B. 67 713. Verfahren zur Herstellung von zur Kunstseide-, Tüll- und Filmserzeugung und zu plastischen Massen geeigneten Pseudolösungen von Zellulose oder ihr nahestehenden Derivaten. — Dr. Ernest Berl. Brüssel. — 10. VI. 12.

39 a. P. 27 182. Verfahren zum Abscheiden von Kautschuk aus Kautschukmilch. — Fa. Wilhelm Pahl. Dortmund. — 27. VI. 11.

39 b. C. 22 379. Verfahren zur Abscheidung des Kautschuks, der Guttapercha oder Balata u. dgl. aus den diese Gummiarten führenden Milchsäften. — Dr. Heinrich Colloseus, Berlin. — 18. IX. 12.

8 l. L. 34 211. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder und ähnlichen Produkten. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. 10. IV. 12.

38 h. C. 21 099. Verfahren zur Verbesserung der antiseptischen insektiziden und fungiziden Wirkung von Teerölen, die vorzugsweise zur Konservierung von Holz dienen sollen. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger. Flörsheim a. M. — 27. IX. 11.

38 h. G. 35 660. Verfahren zur Verhinderung des Auslaugens der in das Holz einzuführenden Metallsalze. — Dr. Conway Frhr. v. Girsewald, Berlin-Halensee und Heinrich Brüning, Schöpfert b. Eberswalde. — 9. XII. 11.

38 b. H. 58 153. Verfahren zur Herstellung einer Grundmasse für Tafeln aus Kunstleder. — Hide-Ite Leather Company, Brockton, Mass., V. St. A. — 20. VI. 12.

39 b. O. 8021. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen. — Dr. Iwan Ostromisslensky und Direktion der Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr", Moskau. — 25. III. 12.

29 a. G. 36 650. Spinndüse für die Herstellung von künstlichen Seidenfäden, in deren mit Lochungen versehener Kopfplatte Einzeldüsen eingesetzt und befestigt sind. — Paul Girard und Charles Buffard, Paris. — 6. V. 12.

39 a. O. 7736. Vulkanisierpresse mit mehreren übereinander angeordneten Zwischenplatten. — Société A. Olier & Cie., Clermont-Ferrand, Frankreich. — 2. IX. 11.

Erteilungen:

22 h. 254 784. Herstellung lackartiger Schichten und Ueberzüge mittels Azetylzellulose. — Dr. A. Eichengrün in Berlin. — 16. IV. 09.

22 h. 254 767. Herstellung von Teerölfirnis. — Dr. O. Sprenger in Bremen. — 19. IX. 11.

39 b. 254 868. Darstellung eines als Kautschukersatz verwendbaren Materiales. — Farbenfabriken Bayer in Leverkusen. — 15. III. 12.

39 b. 254 992. Herstellung zelluloidähnlicher Massen. — Hans Stein in Düsseldorf. — 30. XI. 11.

39 b. 255 129. Herstellung von Butadienkautschuk, seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken Bayer in Leverkusen. — 13. III. 12.

39 b. 255 786. Kautschukähnliche Produkte. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 27. I. 12.

39 b. 255 953. Herstellung zelluloidähnlicher Massen. — F. Lehmann und J. Stocker in Berlin. — 2. VI. 11.

Gebrauchsmuster.

39 a. 534 252. Zelluloidhülse mit ineinandergreifendem Riemenverschluß. — Dr. M. Leybow in Berlin. — 7. XI. 12.

39 a. 534 274. Gründ- und Facettiermaschine für Kämme. — E. Meeh in Pforzheim. — 25. XI. 12.

39 a. 532 992. Einrichtung zum Gießen von Formstücken aus Caseïn. — Dr. F. Thomas in Schmölln. — 11. XI. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien) Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)
und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. Februar 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | **3. Jahrgang Nr. 4**

Stärkeazetat.

Von Edward C. Worden, Ph. C., M. A. (Milburn. N. J.)
(Uebersetzt von Hans Boerner.)

Stärkeazetat wurde zuerst 1870 von Schützenberger dargestellt,[1]) der bemerkte, daß die Leichtigkeit, mit der Essigsäureanhydrid die Stärke angreift, starken Schwankungen unterworfen ist, je nach dem Aggregationszustande des Stärkekorns und der Reinheit des Anhydrids.[2]) Beim Erhitzen einer Mischung von Stärke und Essigsäureanhydrid auf 150° C. quoll die Masse auf und löste sich sodann in einen bernsteinfarbenen Syrup auf, aus dem bei Zusatz von Wasser sich ein reichlicher, flockiger weißer Niederschlag bildete, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Aether, aber leicht löslich in Eisessig; er drehte die Polarisationsebene stark nach rechts.[3]) In Watts Dictionary of Chemistry, 1877, 5, S. 410, Zeile 2, findet sich die Behauptung, daß Eisessig in einer verkitteten Röhre die Stärke in „lösliche Stärke" verwandele, aber ohne Angabe einer Autorität. L. Schulze veröffentlichte 1883 seine Versuche[4]) über die Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärke, wobei man die besten Resultate mit Reisstärke in 10%iger Lösung bei vierstündigem Erhitzen mit 20%iger Essigsäure unter Druck erhielt. Die Stärke wird nahezu vollständig in Dextrin verwandelt, und es bilden sich nur Spuren von Dextrose. Azetylierungsprodukte werden nicht erwähnt. Im Verlauf seiner Untersuchungen, ob die typischen physikalischen Verschiedenheiten von Kartoffelstärke und Getreidestärke in deren Azetylderivaten bestimmt werden könnten, azetylierte A. Michael[5]) diese Stärkearten mit Essigsäureanhydrid und Azetylchlorid und untersuchte die Eigenschaften der so erhaltenen Ester. Er fand, daß die azetylierten Körner unter dem Mikroskop von denen der verwandten Stärken nicht unterschieden werden konnten und von Jod nicht gefärbt wurden. Er konnte weiter nichts feststellen als chemische Unterschiede in den Eigenschaften der beiden acetylierten Stärkearten.[6]) Nach Z. Skraup und H. Hamburger gibt Stärke[7]) bei schwacher Azetylierung ein Azetylderivat, das nach Verseifung mit Alkali ein Produkt mit den wesentlichen Eigenschaften der löslichen Stärke liefert, d. h. mit Jod blaugefärbt wird und eine alkalische Lösung von weinsteinsaurem Kupfer nicht reduziert. Bei kräftigerer Azetylierung erhält man eine Substanz, welche die Kupferlösung reduziert und von Jod nicht mehr blaugefärbt wird. Es möchte daher scheinen, daß bei kräftiger Azetylierung eine Umwandlung eintritt, in mancher Beziehung ähnlich der in hydrolytischen Prozessen beobachteten, nur daß hier diese Umwandlung bei der Zugabe von Essigsäureanhydrie eintritt.[8])[9]) D.

---

[1]) Ann. Chim. Phys., 1870, (4), *21*, 235—264; Auszug Chem. Centr. 1869 II 681; 1871, (3) *2*, 568; wiederveröffentlicht in Ann. Chem. Pharm 1871, *160*, 74—100; Auszug Chem. Centr. 1871, (3), *2*, 740; Journ. Chem. Soc. 1872, *25*, 66.

[2]) Wurde Stärke mit dem 2½- bis 3-fachen Volumen Essigsäureanhydrid behandelt und enthielt dieses 10 bis 15 pCt. freier Essigsäure, so wurde beobachtet, daß die Stärke bedeutend aufquoll und nur teilweise in Lösung ging, trotzdem sie beim Niederschlagen mit Wasser einen voluminösen weißen Rückstand ergab, der in Alkohol, Aether oder Eisessig unlöslich war, keine Blaufärbung mit Jod ergab und mit Alkalien leicht verseift wurde. Trotzdem der Gehalt an Anhydrid, die Zeitdauer und die Temperatur geändert wurden, konnte man doch keine höheren Derivate als das Triazetat einer C_6-Formel erhalten.

[3]) Bei 9,1 pCt. Konzentration in Essigsäure in einer 100 mm-Röhre, betrug mit Gasbeleuchtung die Ablenkung 11°, was einen Betrag von $\alpha = 120{,}8°$ entspricht.

[4]) Journ. prakt. Chem., 1883, *136*; N. F. vol. 28, 324; Auszug in Chem. Centr., 1884, *15*, 217; Jahresb. Chem., 1883, 1366; Journ. Chem. Soc., 1884, *46*, 284.

[5]) Am. Chem. Journ., 1883/84, *5*, 359—360; Auszug in Journ. Chem. Soc., 1884, *46*, 420.

[6]) Zwei Gramm Maisstärke wurden mit fünf Gramm Azetylchlorid 15 Stunden lang bei 55 bis 58° C. erhitzt, die Substanz mit Chloroform extrahiert, die Lösung zur Trockenheit abgedampft, der Rückstand in heißem Alkohol gelöst und durch Filtrieren mit Knochenkohle geklärt. Beim Abkühlen fiel eine gräulichweiße Masse auf, aus der sich bei erneutem Auflösen in heißem Alkohol und Wiederabkühlen ein amorpher weißer Niederschlag abschied, der bei 148° weich wurde und konstant bei 151—152° C. schmolz. Bei Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Filtrat erhielt man eine Substanz vom Schmelzpunkt 128—129°.

[7]) Ber., 1899, *32*, 2413—14; Auszug J. S. C. J., 1899, *18*, 941; Chem. Centr., 1899, (5), II, 752; Jahresb. Chem., 1899, 1288; Journ. Chem. Soc. 1899, *76*, 852.

[8]) Dies zeigt sich an dem Verhalten von Rohrzucker, wenn er mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure azetyliert wird. Bei dieser Reaktion erhält man keine Azetyl-Saccharose, sondern es bilden sich bedeutende Mengen von Penta-Azetyl-Glykose vom Schmelzpunkt 113°, in Gemeinschaft mit nichtkristallisierbaren Verbindungen.

[9]) Skraup und seine Mitarbeiter E. Geinsperger, E. von Krafft-Lenz, F. Menter und H. Sirk (Monats., 1905, *26*,

Law[10]) untersuchte die Wirkung eines von Croß, Bevan und Briggs[11]) empfohlenen azetylierenden Mittels und fügte 100 g Essigsäureanhydrid zu einer Lösung von 50 g Zinkchlorid in 100 g Eisessig; die hiermit behandelte Stärke reagierte aber gar nicht, trotzdem man mit der Zellulose ein Triazetat, mit Dextrose ein Tetraazetat und mit Sukrose ein Oktoazetat erhielt.[12])

F. Pregl[13]) benützte, anstatt gewöhnliche Stärke zu azetylieren, die nach K. Zulkowskys[14]) Verfahren hergestellte lösliche Stärke, nahm aber 100 g Kartoffelstärke auf je 1 kg Glyzerol. Nach Azetylierung durch Essigsäure in der Kälte und bei Gegenwart von ein wenig Schwefelsäure bildete sich ein amorphes Triazetylderivat, das Kupfer- oder Wismutsalze nicht reduzierte und mit Jod nicht blaugefärbt[15]) wurde. Azetylierung mit einem größeren Betrag von Schwefelsäure ergab eine Verbindung von der empirischen Formel $C_6H_7O_5(CH_3COO)_3$, die in Alkohol löslich war und alkoholische Kupferlösungen reduzierte. Hydrolyse lieferte daraus ein Dextrin, das von Jod rot gef rbt wurde und mit keinem früher beschriebenen Dextrin identifiziert werden konnte.[16]) Anstatt Essigsäure, mit Chlorwasserstoff gesättigt, verwendet Klaiaschwili[17]) Dichloressigsäure, indem er einen Teil Reisstärke mit zwei Gewichtsteilen Dichloressigsäure unter einem Rückflußkühler so lange erhitzt, bis keine Färbung mit Jod mehr zu beobachten ist. Die Substanz wird dann in Wasser niedergeschlagen und über Schwefelsäure getrocknet.[18]) Croß, Bevan und Traquair fanden,[19]) daß die Größe der Einwirkung von Eisessig auf Stärke bei 100 bis 105° C. proportional der Erhitzungsdauer und dem Verhältnis zwischen Säure und Kohlenhydrat ist. Die Azetylverbindungen aus den ersten Stadien der Azetylierung sind unlöslich in Wasser, während die in den späteren Stadien gebildeten löslich sind. Sie fanden auch, daß die Einwirkung von Eisessig auf Zellulose ähnlich der auf Stärke war. Traquair fand,[20]) daß Essigsäure allein, sogar nach zwei Tagen, nicht auf Stärke einwirkt, während bei Siedetemperatur (etwa 140° C.) nur geringe Azetylierung eintritt, und nach achtstündiger Dauer nur 2,5 pCt. Essigsäure mit der Stärke in Verbindung getreten waren. Dies ist bedeutsam in Berücksichtigung der Tatsache, daß Stärke, mit Eisessig bei 120° C. behandelt, eine viel ausgedehntere Azetylierung zeigt, denn eine achtstündige Behandlung gibt eine Substanz von 10 pCt. Gehalt an Essigsäure, was einem Monoazetat einer C_{12} = Formel entspricht. Längere Behandlung von Stärke mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid bei 90° gab folgende Resultate:

Nach einer Zeitdauer von:	Durch Verseifung gewonnene Essigsäure in Prozenten der trockenen Substanz:
15 Stunden	12,1 Prozent
24 „	26,2 „
40 „	38,5 „
74 „	46,8 „

1415—72; Auszug in J. C. S., 1906. *90.* 67; Jahresb. Chem., 1905/6, II, 929) fanden: Wenn lösliche Stärke in ihrem achtfachen Gewicht an Essigsäureanhydrid, das mit Chlorwasserstoff bei —20° C. gesättigt ist. suspendiert wird, so erhält man nach 14tägigem Stehenlassen bei Laboratoriumstemperatur als Hauptverbindung das Chlorononadeka-Azetyl-Erythrodextrin, während nach zweimonatlichem Stehen eine amorphe Masse von der Zusammensetzung der Azetyl-Chloro-Maltose und nach viermonatlichem Stehen von der Zusammensetzung der Tetraazetyl-Chlordextrose sich ergab. Das Chlorononadeka-Azetyl-Erythrodextrin. von der Formel $(C_6H_7O_5)Cl(CH_3COO)_{19}$, ist löslich in Benzol, unlöslich in Leichtpetroleum und, wenn mit Silberazetat behandelt, auch in Eisessiglösung, und liefert das Ikosaderivat, von der Formel $(C_6H_7O_5)_5(C_6H_7O_6)(CH_3COO)_{20}$, das bei 110° sintert und. mit alkoholischer Kalilauge hydrolysiert, zu Erythrodextrin wird. Schüttelt man lösliche Stärke sieben Stunden lang bei 40° C. mit Essigsäureanhydrid, das mit Chlorwasserstoff bei 0° C. gesättigt wurde, in einer verkitteten Röhre, so erhält man eine Mischung von Azetyl-Chloroderivaten der Stärke und den Zersetzungsprodukten der letzteren. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad mit Silberazetat in Eisessig entsteht aus dem Azetyl-Chloroderivat das Preglsche Triazetylderivat der löslichen Stärke (Monats., 1901, *22.* 1049—1066; Auszug in J. C. S. 1902, *82.* 135—136; Chem. Centr., 1902, (5). *6.* 182) und eine Substanz, welche die Azetylderivate der Zersetzungsprodukte der löslichen Ssärke enthält, da bei der Hydrolyse daraus eine Substanz entsteht, die mit Jod eine violette Färbung gibt.

[10]) Chem. Ztg., 1908, *32.* 365—366; Auszug in Journ. Chem. Soc., 1908, *94.* 321; Bull. Soc. Chim., 1909, (4), *6.* 157; Zeit. ang. Chem., 1908, *21.* 1377; Chem. Centr. (5), *12.* I, 183; Jahresb. Chem., 1905/08, II, 55.

[11]) Journ. Soc. Dyers Col. 1907, *23*, 250.

[12]) Dies entspricht auch der Beobachtung des Verfassers, der Stärke, wesentlich nach der obigen Formel, azetyliert hat; das Verhältnis von trockener Stärke zum Anhydrid war hierbei 1:4.

[13]) Wien. Akad. Ber., 1901, *110*, IIb, 881—898; Monats., 1901, *22.* 1049—1066; Auszug in Journ. Chem. Soc., 1902, *82.* 135-136; J. S. C. J. 1902, *21*, 129; Bull. Soc. Chem., 1902. (3). *28.* 929; Chem. Centr. 1902, (5), *6*, I, 182; Jahresber. Chem., 1901, 880.

[14]) Ber. 1880, *13.* 1395—1398; Wien. Akad Ber. 1880, *72.* II, 384; Journ. Chem. Soc., 1880, *38.* 865; Chem. Centr., 1880, (3), II, 613—14; Jahresb. Chem., 1880, 1005. Nach seiner Methode erhitzt man Kartoffelstärke mit Glyzerol eine halbe Stunde bei 180—190°; bei Reis- oder Weizenstärke geht die Umwandlung etwas langsamer. Die Lösung läßt man bis 120° C. abkühlen und schüttet sie in ein dreimal so großes Volumen von starkem Alkohol, worauf man die niedergeschlagene Stärke mit Alkohol wäscht, bis sie frei von Glyzerol ist; man kann sie dann durch Auflösen in warmem Wasser und Fällen mit Alkohol noch weiter reinigen; die konzentrierte wässerige Lösung läßt langsam unlösliche Stärke ausfallen, während man verdünnte Lösungen durch Kalk- oder Barytwasser ausfällen und mit Jod blaufärben kann.

[15]) Es sinterte bei 260°, zersetzte sich bei 275° und zeigte $a_D = + 191{,}73°$ bei 20°. Die Bestimmung des Molekulargewichts zeigte jedoch, daß dieses acht- bis neunmal so groß sein muß als nach der empirischen Formel zu erwarten wäre. Das durch Hydrolyse aus dem Azetylderivat gewonnene Produkt war identisch mit löslicher Stärke und hatte $a_D = + 191{,}73°$ bei 20°, während lösliche Stärke $a_D = + 191{,}27°$ hat. Beide lieferten die Formel $C_6H_{12}OO_5$. V. Syniewski (Ber., 1898, *31*, 1791—1796; Auszug in Journ. Chem. Soc., 1898, *74*, 551; J. S. C. J., 1897, *16*, 1029) azetylierte lösliche Stärke und erhielt das Derivat $C_{18}H_{25}O_9(CH_3CO)_7$, indem er lösliche Stärke mit Baryumkarbonat und Azetylchlorid in verkitteten Röhren erst bei 120°, dann bei 140° C. erhitzte; er erhielt so ein weißes amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 110—112°. Das entsprechende Benzoylderivat $C_{18}H_{25}O_9(OBz)_7$ schmilzt oberhalb 120°.

[16]) Folgende Methode liefert eine in Alkohol unlösliche Verbindung; fünf Gramm löslicher Stärke werden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid und 2,5 ccm starker Schwefelsäure geschüttelt, wobei sich die Stärke allmählich löst. Nach 48 Stunden wird die Lösung in Wasser geschüttet, der Niederschlag gut gemischt und mit Wasser zerrieben, filtriert, gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet; der Ertrag war 132 pCt., auf die ursprüngliche Menge Stärke bezogen, und die Substanz wurde als frei von Asche und Schwefel befunden. Der Widerspruch in den Molekulargewichtsbestimmungen zeigte, daß die Molekel der Azetylverbindung acht- oder neunmal so groß sein muß, als der empirischen Formel entspräche.

Das in Alkohol lösliche Azetylderivat erhält man durch Mischen von 5 Gramm feingepulverter, vakuumtrockener Stärke mit 25 ccm Essigsäureanhydrid und dann mit einer frisch hergestellten, etwas abgekühlten Mischung von 3 ccm Anhydrid und 2 ccm starker Schwefelsäure. Wenn die Temperatur auf 70—80° C. gefallen ist, wird die Lösung in Wasser geschüttet, der Niederschlag gut gewaschen und an der Luft getrocknet; Ertrag 140 pCt., auf die ursprüngliche Stärke bezogen. Das Produkt wird in einem gleich großen Volumen Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, die Lösung gekühlt und der Niederschlag noch dreimal wieder gelöst und gefällt, worauf man ihn langsam (ein Tropfen in zwei Sekunden) durch eine 90 cm lange Säule von Aether fallen läßt. Diese Azetylverbindung hat eine Ablenkung von $(a)_D = 187°$, ist sehr leicht löslich in Wasser, und die Lösung gibt mit Jod eine rote Färbung, während das Azetat nicht darauf reagierte. Sie verhält sich wie ein Erythrodextrin, reduziert Fehlingsche Lösung, und die Reduktion beträgt 12,5 pCt. von der von Glykose.

[17]) Journ. Russ. Phys. Chem. Soc., 1905, *37*, 421—23; Auszug in Brewers Journ., 1905, *41*, 688; J. S. C. J., 1905, *24*, 1246; Jahresb. Chem., 1905—1908, II, 954; Chem. Centr., 1905, (5), *8.* II, 1029.

[18]) Molekulargewichtsbestimmungen mit der Azetonlösung der so erhaltenen Dichloressigsäureester des Dextrins ließen auf eine sechsfache Molekel schließen. Der Anteil des Dextrins an dem Ester wurde durch mit Kalziumhydroxyd und Fällung des Dextrins mit Alkohol bestimmt.

[19]) Chem. Ztg., 1905, *29*, 527; Auszug in Chem. Centr., 1904, (5), 9, II, 36; Jahresb. Chem., 1905—08, II, 948.

[20]) J. S. C. J., 1909, *28*, 288 J.; Auszug in Zeitschr. f. ang. Chem., 1909, *22*, 2346; Bull. Soc. Chem., 1909, (4), *6*, 1152—1153.

Alle hierbei erhaltenen Verbindungen sind unlöslich in Wasser und werden in Alkalien mit Wiedergewinnung der Stärke leicht verseift. Die Stärkekörner erlitten, selbst nach 74 Stunden, nur geringe Veränderungen. Stärkeazetate aus Eisessig sind oft in kaltem Wasser löslich, was sie von den aus Essigsäureanhydrid erhaltenen Produkten unterscheidet und offenbar der hydrolysierenden Wirkung des kleinen Prozentsatzes von Wasser in der trockenen Stärke und dem Eisessig zuzuschreiben ist. Essigsäureanhydrid dagegen würde sich mit dem Wasser zur Bildung von Essigsäure vereinigen. Wie bei der Bildung der analogen Salpetersäureester, so kann auch hier durch Aenderung des Säuregehaltes, der Zeitdauer und der Temperatur eine Unzahl von Zwischenprodukten erhalten, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht unterscheiden ließen. W. Oechsner de Conick und A. Raynaud[31]) untersuchten die Einwirkung von Ameisensäure und Essigsäure auf Stärke und Dextrin, und fanden: Wenn gleiche Mengen Stärke oder Dextrin mit steigenden Mengen von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure in derselben Zeitdauer erhitzt werden, so ist der Grad der Hydrolyse proportional der Konzentration der verwendeten Säure, aber der Betrag des hydrolysierten Dextrins ist stets größer als der der hydrolysierten Stärke. Nimmt man dagegen Essigsäure und Ameisensäure als hydrolysiende Mittel, so ist es umgekehrt, obgleich der Grad der Hydrolyse immer noch proportional der Konzentration ist. Es zeigt sich so in der Hydrolyse ein bemerkenswerter Unterschied zwischen mineralischen und organischen Säuren.

[31]) Bull. Acad. Roy. Belg. 1911, 213—15; 335; Auszug in Journ. Chem. Soc., 1911, *100*, 423; Chem. Centr. 1911, (5), *15*, II, 855; siehe auch Bull. Acad. Roy. Belg. 1910, 515—17, 586—87; Auszug in Journ. Chem. Soc., 1910, *98*, 655.

Klebstoffe und Bindemittel
(ausser Leim, Gelatine, Dextrin und Kitten.)

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Kausch-Berlin.

Zweck der folgenden Zeilen ist es, dem Interessentenkreise einen Ueberblick über die in den letzten Jahrzehnten im In- und Auslande durch Patent geschützten Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen und Bindemitteln zu geben. Hierbei ist vorauszuschicken, daß analoge Uebersichten über die Herstellung von Leim, Gelatine und Kitten bereits in den beiden ersten Jahrgängen dieser Zeitschrift gegeben worden sind und ein speziell die Herstellung von Dextrin betreffender Aufsatz sich in Vorbereitung befindet.

Wie die folgende Zusammenstellung erkennen läßt, hat man eine stattliche Reihe von Vorschlägen auf dem beregten Gebiete gemacht und insbesondere hierbei die von der Natur in reicher Fülle zur Verfügung gestellten Rohstoffe wie Stärke, Eiweißstoffe, Moose, See- und andere Pflanzen, Rüben, Früchte, Harze, Kautschuk und Guttapercha auf Klebemittel verarbeitet. Ferner hat man die Sulfitzelluloseablaugen, Nitrozellulose, Zelluloid, Zucker und anorganische Stoffe zu dem gleichen Zwecke verwendet.

A) Aus Stärke und Mehlen hergestellte Klebstoffe (außer Dextrin).

Die Mehrzahl aller der hier in Betracht kommenden Verfahren zur Herstellung bedient sich der Stärke bezw. der solche in reichem Maße aufweisenden Mehle. Nochmals sei darauf hingewiesen, daß an dieser Stelle die Herstellung von Dextrin nicht behandelt, sondern die Herstellung dieses heute in erheblichen Mengen zur Verwendung gelangenden Klebstoffes einer späteren Veröffentlichung zu Grunde gelegt werden wird.

Unter den übrigen von der Stärke ausgehenden Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen seien in erster Linie diejenigen genannt, die die Löslichmachung der Stärke anstreben.

Die Kartoffelstärke unterwirft William Robert Lake in London der Einwirkung von Alkalien und alsdann derjenigen von Salzen und eventuell Säuren. Auch setzte er unter Umständen Glyzerin oder ein vegetabilisches Oel zu (britisches Patent Nr. 520/1879).

Siegfried Herzberg in Berlin löst Kartoffelmehl in warmem angesäuertem Wasser und setzt alsdann ein geeignetes Alkali (Natriumhydroxyd) zu (britisches Patent Nr. 12326/1897). Aehnlich ist das Verfahren von Charles Michael Higgins in Brooklyn (britisches Patent Nr. 9108/1897).

Ferner behandelt Ch. M. Higgins in Brooklyn die Stärke unter Erwärmen mit Schwefelsäure und Borsäure und zwar bis ein Teil oder das ganze sich verflüssigt hat, worauf man die Erhitzung unterbricht und zur Neutralisation der Säuren und zum Alkalischmachen der Lösung Aetznatronlauge zusetzt. Schließlich fügt man wässriges Ammoniak zu und kühlt das Produkt in den Gefäßen, in denen es verkauft werden soll, ab und erhält ein weiches oder pastöses Mittel (amerikanisches Patent Nr. 579827 und 580147).

Ferner ließ er auf Stärke Aluminiumsulfat und Wasser einwirken, alsdann setzte er Borax und Natronlauge oder Ammoniak hinzu (Britisches Patent Nr. 19021/1898, vergl. hierzu auch die britischen Patente Nr. 12447/1896 und 9108/1897, amerikanische Patente Nr. 466239 und 604584).

Auf der Beobachtung, daß Kaliumpermanganat (im Ueberschuß) gewöhnliche Stärke in die wasserlösliche Form überzuführen vermag, beruht die Erfindung der Firma Bredt & Co. in Unter-Barmen, gemäß welcher die Einwirkung des Permanganates vorzugsweise bei einer unter der Verkleisterungsgrenze der jeweiligen Stärkeart liegenden Temperatur (50°) mit wenigstens 1 % Permanganat in geeigneter Verdünnung vorgenommen wird, so daß nicht nur die Extrativstoffe oxydiert, sondern auch die Stärke löslich wird. (Oesterreichisches Patent Nr. 20714).

Ferner soll man nach dem Vorschlage der Firma Brueder & Co. in Arches, Vosges (Frankreich) einen leimartigen Klebstoff dadurch erhalten, daß man Stärke in kaltem Zustande mit einer Natriumhypochloritlösung (oder Kaliumhypochloritlösung) anrührt, nach der Reaktion absitzen läßt, dekantiert und trocknet (D. R. Patent Nr. 114978, amerikanisches Patent Nr. 646724, britisches Patent Nr. 7265/1900).

Zu einem Ersatz für wasserlöslichen Gummi gelangt man nach der Erfindung von Carl Daniel

Ekmann in Gravensend (Kent, England) (D.-R.-Patent Nr. 141753, österreichisches Patent Nr. 15413, britisches Patent Nr. 8331/1901, amerikanisches Patent Nr. 742174), durch Behandeln von Stärke oder viel Stärke enthaltenden Materialien mit Schwefelsäure höherer Konzentration (40—85% Schwefelsäurehydrat, am besten 79—80%) bei niedriger oder mittlerer Temperatur (am besten nicht über 35°) und unter Durchrühren, worauf man solange stehen läßt, bis Zucker nachweisbar ist. Dann stumpft man mit kohlensaurem Kalk die Säure ab, extrahiert den Klebstoff und reinigt ihn eventuell noch.

Sodann streben J. und R. Haake in Hamburg die Löslichmachung der Stärke dadurch an, daß man die Letztere (nichtlösliche handelsübliche, etwa 17—20% Wasser enthaltende Stärke) ohne Zusatz von Wasser mit Oxydationsmitteln (trockner Chlorkalk, Natriumsuperoxyd) unter eventuellem Zusatz von Natriumbikarbonat innig mischt. Der in dem Gemisch frei werdende Sauerstoff bewirkt die Oxydation der Stärke zu einem löslichen Produkt (D.-R.-Patent Nr. 164385, französisches Patent Nr. 326286, britisches Patent Nr. 885/1903). Aehnlich ist der Vorschlag von Charles Brueder in Arches (Vosges) (britisches Patent Nr. 17650/1898).

Festen Pflanzenschleim gewinnt man sodann nach der Erfindung von Gerson & Sachse in Berlin aus Stärke dadurch, daß Stärke oder Stärke enthaltende Stoffe mit einprozentiger Natronlauge mazeriert und mit leicht zersetzbaren Oxydationsmitteln (Natrium-, Wasserstoffsuperoxyd, Hypochlorit) solange behandelt werden, bis die Masse nach vorheriger Neutralisation der Lauge mit Säure und Auswaschen des Aktionsmittels in kochendem Wasser oder in kalter Lauge löslich geworden ist (D.-R.-Patent Nr. 167275, französisches Patent Nr. 337001 F. Virneisel). Das Produkt ist dem sogenannten Pflanzenleim ähnlich und eignet sich besonders für Appreturzwecke.

Weiterhin behandelt J. L. Wolff Stärke mit einem Gemisch eines Bichromates und Schwefelsäure, wäscht sie alsdann mit Wasser aus und trocknet das Produkt. Es soll alsdann die Stärke löslich geworden sein (französisches Patent Nr. 360091).

Der gleichzeitigen Einwirkung von Persulfat und Säure unterwirft Hezekiah Kibbe Brooks in Bellow Falls (amerikanisches Patent Nr. 779583) die Stärke und erhält dadurch brauchbare Klebmittel.

Mit Hilfe von Persalzen (Persulfat, Perkarbonat usw.) führt Emil Flick gewöhnliche Stärke zweckmäßig in Gegenwart von Aluminium- oder Eisenchlorid in lösliche Stärke über (französisches Patent Nr. 406084).

Mit Hilfe von Kohlehydraten (z. B. Kassaveprodukten) stellt die Firma Perkins Glue Company einen sehr geeigneten Klebestoff her, indem sie diese Verbindungen mit einem kaustischen Alkali und einem Alkalisuperoxyd behandelt (französisches Patent Nr. 436297).

Frank G. Perkins in South Bend (Indiana) läßt auf Stärke (aus der Kassavapflanze) Natriumsuperoxyd und Natriumkarbonat einwirken (amerikanisches Patent Nr. 460737 und 1020656). Auch mischt der Genannte Stärke mit Wasser zu einer Paste und erhitzt die Mischung bis die Stärke löslich geworden ist. Eventuell gibt er vor oder nach dem Erhitzen geringe Mengen Ammoniak hinzu (amerikanisches Patent Nr. 1020655).

Julius Kantorowicz behandelt die Stärke mit kaustischen Alkalien in Gegenwart eines mit Stärke keinen Leim gebenden Alkalisalzes (z. B. Natriumsulfat) und gewinnt so ein Produkt, das in Wasser quillt und in einen Klebstoff übergeht (französisches Patent Nr. 365834).

Starke Klebkraft sollen ferner die Produkte aufweisen, die Kantorowicz durch Behandeln der aus verschiedenen stärkehaltigen Früchten Mehl, Stärkemehl oder dergl. erhaltenen, gemahlenen Flocken mit einem Alkali oder einer Säure, einer sauerstoffabgebenden oder enthaltenden Substanz oder einer hygroskopischen Substanz (britisches Patent Nr. 3415/1910).

Weiterhin ließ Kantorowicz mit einer Säure angefeuchtete Stärke in Breiform in dünnerer Schicht über einen rotierenden, erhitzten Zylinder herübergehen (russisches Patent Nr. 3004 und 3414/1910).

Mit kaltem Wasser stark klebende Produkte erzielt endlich Kantorowicz dadurch, daß er Stärkemehl, mit Wasser gemischt, auf 100° erhitzt, trocknet und hierauf mit die Viskorität der Stärke beeinflussenden Chemikalien (Alkalien, Säuren) zusammenbringt (französisches Patent Nr. 412377).

Beim Aufschließen von Stärke enthaltenden Pflanzenstoffen mittels Alkalilauge werden nach der Erfindung von Dr. F. Hecht in Mannheim zum Zwecke der Neutralisation der Laugen an Stelle der sonst verwendeten und auskristallisierende Salze bildenden Mineralsäuren in der Kälte verseifbare Pflanzenöle oder Pflanzenharze verwendet (D. R.-Patent Nr. 174222).

Lösliche (d. h. beim Kochen mit Wasser leicht lösliche) Stärke erhält man weiterhin durch Erhitzen trockner Stärke mit einer Monokarbonsäure (Eisessig) unter Ausschluß von Wasser (Firma W. M. Wotherspoon in Paisley, Schottland, D. R.-Patent Nr. 182558).

Gummi und Stärke enthaltende Stoffe oder Gemische von Gummi und Stärke werden nach der Erfindung von Matthew Atkinson Adam in Southampton zunächst zwecks Erzielung eines Klebemittels mäßig gedämpft, dann mit Alkali behandelt und nach der folgenden Einwirkung einer organischen Säure unter 100° C. getrocknet (britisches Patent Nr. 29130/1904).

Georg Donauer in Triest bzw. die Erste Triester Reisschäl-Fabriks-Aktiengesellschaft in Triest dämpfen stärke- und glutenhaltiges Material oder Gemische dieser beiden genannten Stoffe, behandeln sie mit Alkali und dann mit einer organischen Säure, trocknen das so behandelte Produkt und mahlen es schließlich (amerikanisches Patent Nr. 849413). Neuerdings lassen sie nach Zusatz der organischen Säure noch Schwefelsäure und Alkali auf das Produkt einwirken (amerikanisches Patent Nr. 972068).

Es folgen nun andere Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen aus Stärke und Mehl und aus Gemischen von Stärke (Mehl) und Dextrin mit anderen Stoffen.

Beim Aufbewahren nicht verderben soll das Klebmittel gemäß der Erfindung von F. O. Claus in Danzig, das aus einem Gemisch von Stärke, Schlemmkreide, Wasser und Natronhydrat besteht (D. R.-Patent Nr. 12827).

Vereinigt man unter Rühren und Erwärmen auf 50—60° C Chlorcalciumlösung, Kartoffelstärke, Aetzalkalilauge, Weinsteintonerdepräparat, Chlorzink, Phenylsäure, Nitrobenzol, Schwefelsäure und eventuell



Kolophonium, so resultiert ein Klebstoff, der als Ersatz für Schlichtleim, für die bei der Tapeten-, Buntpapierfabrikation verwendeten Gummipräparate, für die sonst üblichen Steifungsmittel in der Filzfabrikation usw. Verwendung finden kann (H. R. Paul Hosemann in Berlin [D. R.-Patent Nr. 152511]).

Tragant, Tapioka, Schweinegummi (?) und Stärke mischt und kocht mit Wasser zu einem Klebstoff Herbert James Sedway in London (Britisches Patent Nr. 560/1893).

Zu verschiedenen gewerblichen Zwecken soll sich das Klebemittel eignen, das nach William Henry Bird in Birmingham aus Mehl, Alaun, Sassafrasöl, Borsäure und Wasser hergestellt werden kann (Britisches Patent Nr. 22339/1893).

Weiterhin erhält Henry Lobdell in West Troy (New-York) ein brauchbares Klebmittel durch Mischen von in Wasser erhitztem Mehl und gewöhnlichem Mehl (Amerikanisches Patent Nr. 492515).

Die Vereinigung von Mehl, Stärke, Leimpulver, Alaun und Schlemmkreide ergibt eine als Bindemittel für verschiedene Zwecke geeignete Mischung (Sarah Hannah Youde in Liverpool, Britisches Patent Nr. 11356/1897).

Sodann läßt Philipp Vandenbourgh in Cleveland (Ohio) Mehl gären in Gegenwart von Wasser bis zur Zersetzung der darin enthaltenen Eiweißstoffe, worauf die Masse erwärmt, getrocknet und pulverisiert wird (Amerikanisches Patent Nr. 521517).

Harz, Alkali, Stärke und Ton sind die Stoffe, aus denen auf trockenem Wege Thomas Pringle Milligan in Elizabeth (N.-J.) einen Papierleim gewinnt (amerikanisches Patent Nr. 653776).

Weiterhin hat J. Wetzel in Leipzig Stärkemehl in alkalischer Keratinlösung und Wasserglas gelöst, Keratin und Kieselsäurehydrat durch Zusatz von Essigsäure oder Oxalsäure abgeschieden und so ein Ersatzmittel für tierischen Leim erhalten (D. R.-Patent Nr. 130730, Oesterreichisches Patent Nr. 5457).

Aus einem Gemenge von Stärkemehl (etwa 10%), Gummiarabikum (5%), Kleberleim (10%) und Dextrin oder Gommeline (75%) und so viel vorher erwärmten Wassers, daß eine dickflüssige zähe Masse entsteht, besteht das zum Einkleben des Gummizuges zwischen das Leder und den Futterstoff der Gummischuhe geeignete Klebmittel von Ignaz Bruder in Prag (Oesterreichisches Patent Nr. 440).

Um ein gutes Baumwollappreturmittel zu erzeugen, behandelt Walter Möller-Holtkamp in München-Gladbach Kartoffelmehl mit Wasser bis zu Teigform, verdünnt den Teig mit Wasser, kocht die Flüssigkeit, bis sie dick wird, gibt eine wässerige Chlorcalciumlösung hinzu und kocht nochmals (amerikanisches Patent Nr. 793600).

Zur Behandlung von Papier empfiehlt Joseph Czerny in New-York (Amerikanisches Patent Nr. 854470) ein Gemisch aus Kartoffelmehl, Getreidestärke, Reisstärke und Gummi (Tragant).

Für Papierleimung soll das Gemisch von Stärke, Gummi, Carragaheenextrakt und Wasserglas gemäß der Erfindung von Seymour M. Hermann in New-York brauchbar sein (amerikanisches Patent Nr. 997294).

Pulverförmig ist das für Maler- und Buchbinderzwecke, sowie Tapetendruck geeignete und auch auf Glas, Blech und Metall haftende Bindemittel, welches durch Vermischen von 50 Gewichtsteilen Gummiarabikum, 5 Teilen Weizenmehl, 2 Teilen Gummi-Tragant, 25 Teilen Dextrin, 15 Teilen Zukker und 3 Teilen Magnesiumsulfat in feuchtgepulvertem Zustande entsteht (Franz Beckmann in Warschau, D. R.-Patent Nr. 219651, schweizerisches Patent Nr. 48598, französisches Patent Nr. 408254, amerikanisches Patent Nr. 976116). Weicheren Gummisorten setzt der genannte Erfinder größere Mengen (bis zu 10 Teilen) Tragantgummi zu und ersetzt eventuell das Weizen- durch Buchweizenmehl (D. R.-Patent Nr. 223709).

Kartoffelstärke, Zinnoxyd, Zinkoxyd, Holzgeist, Naphtha, kaustische Soda und Wasser ergeben gemischt miteinander ein für Appreturzwecke geeignetes Produkt (George A. Fredenburgh in Pawtucket, Rhode Island, (amerikanisches Patent Nr. 728697).

Alexander P. Anderson in Minneapolis (Minnesota) erhitzt Stärke in trockenem und reinem Zustande bis über den Siedepunkt der in der Stärke befindlichen Flüssigkeiten unter Druck und hebt dann plötzlich den Druck auf; das Wasser und dergl. entweicht alsdann in Dampfform und tritt dabei ein Poröswerden der Stärke ein (amerikanisches Patent Nr. 769290). Auf diese Weise behandelt der genannte Erfinder auch die nach dem amerikanischen Patent Nr. 707892 erhältliche schwammförmige Stärke.

Végéto-Animale haben seine Erfinder (Ch. Vierne und F. Kowachiche) den Klebstoff genannt, den sie durch Mischen von Stärke, Natronlauge, Leim, Salpetersäure und Wasser erhielten (französisches Patent Nr. 328034).

Weiß, sehr klebfähig und nicht faulend soll der Klebstoff sein, den A. R. Bernard und M. Puaux durch Vereinigung der Gemische von Stärke, Dextrin und Leim in Gegenwart von Wasser und unter Erhitzen erhielten (französisches Patent Nr. 411561).

Ein Pulver aus Weizenmehl und andern Klebstoffen (wie Gummiarabikum) und Zucker oder Dextrin und einem geeigneten Antiseptikum empfiehlt Franz Beckmann in Warsaw (Russl.) als für Buchbinderzwecke und dergl. geeignetes Klebmittel (britisches Patent Nr. 20025/1909).

Harold Milligan und Archné Vyrgan Board in Liverpool mischten mit Ammonfluorid, Flussäure oder Ammoniumbifluorid behandeltes Maniocmehl mit Sago oder anderem Mehl und Dextrin, worauf sie dem Gemisch Quecksilberchlorid, Formaldehyd oder ein anderes Konservierungsmittel zusetzen (britisches Patent Nr. 5269/1911). Auch verwendeten sie eventuell nur mit Fluoriden behandeltes Maniocmehl zum Leimen von Papier und dergl.

Aus Wasser, Dextrin und Wasserstoffsuperoxyd resultiert nach der britischen Patentschrift Nr. 27679/1891 ein Klebmittel (Charles M. Higgins in Brooklyn). Der genannte Erfinder vereinigte ferner auch Dextrin, Borax, Wasser und evtl. Alkali. (Amerikanisches Patent Nr. 576403, britisches Patent Nr. 22862/1891 und 11753/1898.) Endlich verwendet er zur Herstellung des Klebstoffes Dextrin, Borax, Wasserstoffsuperoxyd und eventuell Alkali (britisches Patent Nr. 22685/1891).

Kámán Gerö in Erzsebetfalva (Ungarn) brüht 30—100 kg Dextrin mit Wasser ab, kocht es dann mit 2—10 kg Sirup, kühlt die erhaltene Flüssigkeit ab, knetet die letztere mittels Knetmaschinen mit 100—300 kg Kornmehl zusammen und trock-



net die so hergestellte Masse bei gelinder Hitze auf Rahmen (österreichisches Patent Nr. 1732).

Weiterhin vereinigt Heinrich Wagner in New-York Kupfersulfat, Zucker, Salpetersäure und Dextrin zu einem Befestigungsmittel von Papier auf Metall (amerikanisches Patent Nr. 532715).

Durch Zusammenkneten eines beliebigen, anorganischen Stoffes (wie Kaolin, Bergkreide, Ton usw.) mit Dextrin und Glyzerin entsteht eine zum Feuchthalten der Finger (z. B. beim Geldnotenzählen) geeignete Masse (S. Breuer in Budapest, D. R. Patent Nr. 140199).

Dextrin und arabischen Gummi oder dergl. führt G. Schmalfuß in Köln a./Rh. dadurch in einen festen, in Plattenform in den Handel zu bringenden Klebstoff über, daß er die genannten Stoffe mit Zukker oder dergl. in Pulverform trocken mischt und die Mischung durch Pressen formt (D. R.-Patent Nr. 149550, amerikanisches Patent Nr. 738703, österreichisches Patent Nr. 11498, französisches Patent Nr. 316041, britische Patente Nr. 23802/1901 und 16710/1902.

Den gewöhnlichen Klebstoffen aus Stärke, Dextrin usw. setzen F. W. Rogler und P. Reimann Abkochungen gewöhnlicher oignons oder anderer Alliazeenpflanzen, sowie eventuell eine geeignete Fettsubstanz, Glyzerin, Wachs und dergl. zu und kochen das ganze (französisches Patent Nr. 437541, britisches Patent Nr. 19689/1911).

Emulgiert man in bekannter Weise durch Kochen von Leinöl mit Zinkoxyd gewonnenes Zinkoleat von zähklebriger Beschaffenheit eventuell unter Zusatz von Harz mittels Alkali und mischt man dann des Emulsion Amidulin bei, so resultiert eine stark bindende Masse, die zum Gebrauch in kaltem Wasser gequellt und durch Wärme verflüssigt wird (Alexander Ploga in Hamburg, D. R.-Patent 194726).

(Fortsetzung folgt.)

Die Rohmaterialien des künstlichen Kautschuks.

Von A. Dubosc.[1])

Vergegenwärtigt man sich die verschiedenen Veröffentlichungen, die bezüglich der Herstellung des synthetischen Kautschuks in der Literatur erschienen sind, so kann man das Azetaldehyd als interessantes Rohmaterial der Kautschuksynthese betrachten, gleichviel ob man vom Butadien oder seinen Substitutionsprodukten ausgeht Von den zur Herstellung des Butadien empfohlenen Methoden haben einige, wie z. B. diejenige, die gemäß der Grignardschen Reaktion Azetaldehyd und Aethylmagnesiumbromid zur Grundlage hat, nur rein wissenschaftliches Interesse, während jene, die von der durch Oxydation des Azetaldehyd leicht erhältlichen Essigsäure ausgeht, auch für die Technik von Interesse ist. Gelingt es also, Azetaldehyd zu niedrigem Preise herzustellen, so kann man über die Essigsäure leicht zum Azeton und von da zum Pinakon gelangen und zwar in einer Weise, die es ermöglicht, das Verfahren auch technisch zu verwerten. Die Grundbedingungen hierfür wären die Fabrikation zu billigem Preise und in unbegrenzten Mengen. Die Lösung dieses Problems läßt sich ermöglichen, da man im Kalziumkarbid ein Rohmaterial besitzt, das leicht und in unbegrenzten Mengen erhältlich ist und welches es gestattet unter für die Technik geeigneten Bedingungen Azetaldehyd zu fabrizieren. Dieses Verfahren basiert auf folgenden Beobachtungen: Wird Kalziumkarbid der Einwirkung von Wasser unterzogen, so erhält man Azetylen, das durch Waschen mit Lösungen von kaustischer Soda und Eisensulfat gereinigt wird. Läßt man dieses Gas durch gesättigte Lösungen von Quecksilbersalzen streichen, so wird es schnell und vollständig absorbiert. Von Quecksilbersalzen verwendet man das Quecksilbernitrat oder besser das Chlorid, während sich das Jodid für den oben angegebenen Zweck nicht eignet. Auf diese Weise erhält man einen weißen Niederschlag in reichlichen Mengen, dessen Bildung solange anhält, als noch freies Quecksilbersalz in der Lösung vorhanden ist. Dieselbe Erscheinung tritt auf, wenn man einen anderen Azetylenkohlenwasserstoff verwendet, da sie für die Kohlenwasserstoffe der Azetylenreihe charakteristisch ist. Es werden so entweder ein oder zwei Wasserstoffatome, die an den Kohlenstoffatomen der dreifachen Bindung sitzen, durch Metall oder Metalloxyd ersetzt. In unserem Falle entstehen durch Substitution Verbindungen zwischen dem Quecksilbersalz und dem Azetylen. Das erhaltene Produkt ist aber kein Azetylid wie sie beim Durchleiten von Azetylen durch Kupfer- oder Silbersalzlösungen entstehen, sondern eine andere Verbindung, die ganz eigentümliche und sehr interessante Eigenschaften besitzt. Suspendiert man sie in angesäuertem Wasser und erhält im Sieden, so beobachtet man eine Zersetzung unter Rückbildung des angewendeten Quecksilbersalzes. An Stelle des Azetylens tritt aber unter der Wirkung des Wassers Azetaldehyd auf. Bei Verwendung anderer Azetylenkohlenwasserstoffe bilden sich Ketone, die man mit Natriumbisulfit oder Rosanilindisulfit identifizieren kann. Unter geeigneten Bedingungen wird also das ganze Quecksilbersalz zurückgewonnen und kann dem Prozeß wieder zugeführt werden. Da das entstehende Azetaldehyd bei $+32^{0}$ siedet, so muß der Apparat, in dem die Zersetzung des Quecksilberniederschlags vorgenommen wird mit der Vorlage durch einen mit abgekühlter Salzlösung beschickten Kühler verbunden sein. In die Vorlage gibt man eine bestimmte Quantität Wasser, in dem sich das Aldehyd in beträchtlichen Mengen löst.

Diese eigenartige, von unserem Gesichtspunkte aus so überaus wichtige Reaktion wurde von Biginelli, von Bergé und Reichler, von Belz und Mumm, sowie von Wothner und von Hoffmann studiert. Bergé und Reichler begannen 1897 mit der Bearbeitung dieser interessanten Frage und beobachteten, daß bei Gegenwart von freier Salz- oder Salpetersäure die Reaktion nicht in der oben angegebenen Weise verläuft, sondern daß sich im Absorptionsgefäß reines Azetylen vorfindet. Infolgedessen benutzten sie dies zu einem Reinigungsverfahren für Azetylen. Die Analyse des aus neutraler Quecksilbersalzlösung erhaltenen Niederschlags ergab die Formel $Cl \cdot CH = CH \cdot HgCl$. Das Produkt ist in Alkohol löslich und kristallisiert in abgeplatteten Kristallen, die bei $+129^{0}$ schmelzen. In der Wärme löst es sich in Alkalien und diese Lösung scheidet beim Abhühlen ein weißes Pulver aus, das als Diazetylenverbindung des Quecksilberoxyds erkannt wurde. Dieser Körper ist bei $+23^{0}$ explosiv, in Säuren löslich und gibt beim Erhitzen mit Wasser eine Substanz folgender Zusammensetzung $CH_2 = CH \cdot HgCl_2$, die ein weißes in Wasser unlösliches Pulver darstellt, das sich bei der Behandlung mit Soda, Pottasche und Ammoniak schwärzt.

[1]) Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6608 und 6706, 1912.



Keiser (1893) konnte diese Ergebnisse nicht bestätigen und schrieb den durch Azetylen und Quecksilbersalze gebildeten Verbindungen die Zusammensetzung $CH_2 \cdot HgCl_2$ zu. Hoffmann, der diese Arbeiten 1898 aufnahm, bestritt ebenfalls die Formulierung von Bergé und Reychler und gab dem Quecksilberniederschlag folgende Bruttoformel $C_2 Hg_3 Cl_4$. Erst Beltz und Mumm gelang es 1905 die exakte Konstitutionsformel des Quecksilbersalz-Azetylenniederschlags zu ermitteln. Sie fassen die Substanz als einen substituierten Azetaldehyd von der Formel $C(HgCl)_3 \cdot CHO$ auf und erklären dessen Bildung folgendermaßen:

$$CH \equiv CH + 3(HgCl_2) + H_2O = C(HgCl)_3 C \cdot HO + 3HCl$$

Hoffmann schloß sich dieser Ansicht an und erklärte, daß sich die Reaktion in 2 Phasen abspiele: Die erste führt zu der von ihm früher isolierten Verbindung $C_2 Hg_3 Cl_4$, die nur ein intermediäres Produkt darstellt und das sich in der Folge durch Hydrolyse in die Verbindung $C(HgCl)_3 \cdot C\langle{}^{O}_{H}$ umwandelt. Diese Theorie wurde von Wothner bestritten, der mit Quecksilbernitrat arbeitete. Er faßte den Körper als Nitrat des Quecksilberkarbids auf, dem er folgende Formel zuerteilte: $HgC = C - HgNO_3 + H_2O$. Hoffmann trat dieser Ansicht entgegen. Er stellte durch Versuche fest, daß die Wirkung von Azetylen auf Quecksilbernitrat zu einer Verbindung der Bruttoformel $C_2 Hg_2 NO_5 H$ führt, der man folgende Konstitution geben kann:

$$\begin{matrix} NO_3Hg \\ OHg \end{matrix} \rangle C - C \langle \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$$

Dieser Körper gibt in salpetersaurer Flüssigkeit Azetaldehyd und Quecksilbernitrat. Wendet man für die Reaktion Quecksilberchlorid an, wie es Biginelli vorschlug, so entsteht unter der reduzierenden Wirkung des Azetaldehyd im Status nascens eine Mischung von Tri-Quecksilberchlorür-Azetaldehyd und Quecksilberchlorür. Das Tri-Quecksilberchlorürazetaldehyd gibt dann einerseits Azetaldehyd, andererseits Quecksilberchlorid gemäß der Gleichung:

$$C(HgCl)_3 \cdot C\langle \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + 3HCl = CH_3 \cdot C\langle \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + 3\,HgCl_2$$

Unterwirft man die wässrige Lösung des Azetaldehyd der Elektrolyse, so wandelt es sich nach der folgenden Gleichung schnell in Essigsäure um:

$$CH_3 \cdot CHO + O = CH_3COOH.$$

Zur Ueberführung der Essigsäure in Azeton sind zwei Wege angegeben worden. Entweder leitet man die Dämpfe der Essigsäure bei 400° über Asbest, der mit Thorium- oder Zirkonsalzen imprägniert ist, oder man läßt sie nach Senderens bei 350—420° über Aluminium streichen. In beiden Fällen liefert die Reaktion mehr als 90% Azeton. Die Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COOH \\ CH_3\ COOH \end{matrix} \rightarrow H_2O + CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$$

Die Umwandlung des Azeton in das Pinakon läßt sich ebenfalls mit sehr guter Ausbeute entweder nach dem Verfahren von Woltemann oder dem von Couturier und Meunier bewerkstelligen. Beide Methoden basieren auf der Behandlung des Azeton mit Magnesiumamalgam. Dieses läßt sich leicht auf elektrolytischem Wege mit Hilfe einer rotierenden Quecksilberelektrode im Apparat von Hermit und Dubosc herstellen. Als Elektrolyt dient Magnesiumchlorid. Das Quecksilber wird im Kreislaufe der Reaktion beständig regeneriert, und die Unkosten sind nur in denjenigen der mechanischen Kraft zu suchen, da das als Nebenprodukt entstehende Magnesium im Werte höher steht als das verwendete Magnesiumchlorid. Andererseits kann man das Magnesium durch Lösen in Salzsäure wieder in Magnesiumchlorid überführen. Die Bildung des Pinakon aus Azeton erfolgt nach der Gleichung:

$$2(CH_3 - CO - CH_3) + 2H = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle \underset{OH}{C} - \underset{OH}{C} \langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Man sieht also, daß alle zur Fabrikation des Pinakons aus Azetylen notwendigen Materialien (Quecksilberchlorid, Aluminium, Magnesiumamalgam) dauernd regeneriert werden, und daß die Unkosten nur in denjenigen bestehen, die aus der Beschaffung von Kohle und Salzsäure erwachsen, die gegenüber dem zu erzielenden Produkt einen geringen Wert besitzen. Man kann demnach berechnen, daß drei Moleküle Azetylen ein Molekül Pinakon geben und daß somit ein Kilo Kalziumkarbid 400 g Pinakon liefert. Dies gestattet das Kilo Pinakon zu ca. 1 Frank und das Kilo Azeton zu 0,50 Fr. herzustellen. Unter diesen Bedingungen würde sich dann der synthetische Kautschuk auf weniger als 2 Fr. pro Kilo zu stehen kommen.

In Berührung mit Kupferoxyd ist Methan bei 400° fähig Aethylen und Propylen zu geben, die ihrerseits in Mischung mit Azetylen in Gegenwart von Tierkohle, die auf 150° erhitzt ist, Isopren und Butadien liefern. Demnach würde jeder Prozeß für die Fabrikation des synthetischen Kautschuks von Interesse sein, der die Herstellung des Methan zu niedrigem Preise gestattet. Unter diesem Gesichtspunkte bildet das Leuchtgas ein interessantes Material, da es je nach der verwendeten Kohle 30—40% Methan enthält. Von den sich bei der Gasfabrikation gleichzeitig bildenden Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff läßt es sich leicht durch die osmotische Filtration von Jouve und Vautier trennen. Dieses Verfahren, das bereits in der Lyoner Gasanstalt industriell verwertet wird, beruht auf einem der Gesetze von Graham, nach dem die Ausflußgeschwindigkeiten von Gasen aus kleinen Oeffnungen dünner Wände den Quadratwurzeln aus den Dichten umgekehrt proportional sind. Die Dichten der in Betracht kommenden Gase sind nun die folgenden: Wasserstoff 0,0896, Kohlenoxyd 1,2560, Stickstoff 1,2560; Kohlensäure 1,9666 und Methan 0,5566. Es läßt sich so leicht verstehen, daß es durch Endosmose gelingt, das Methan von den anderen für den speziellen Zweck nicht brauchbaren Gasen zu trennen. Von porösen Körpern, die für die Gasfiltration Verwendung finden können, kommen einmal gebranntes Porzellan, Gips, Graphit und selbst Metallplatten in Betracht, deren Durchmesser der Oeffnungen der Viskosität der zu trennenden Gase proportional sind. Der Apparat besteht aus einem Rezipienten, der im Innern eine Reihe von Filterplatten trägt. Nachdem das Gas die verschiedenen Diaphragmen durchlaufen hat, kann das erhaltene Gemisch von Wasserstoff und Methan in Isopren und Butadien nach dem oben angegebenen Prozeß übergeführt werden.

Methan läßt sich ferner bequem aus Aluminiumkarbid (Al_4C_3) herstellen, zu welch letzterem man leicht mit Hilfe des elektrischen Ofens nach Moissan gelangen kann. Unter der Einwirkung von Wasser liefert Aluminiumkarbid, Methan und Tonerde:

$$Al_4C_3 + 6H_2O = 3CH_4 + 2Al_2O_3.$$

Die Tonerde kann dann dem Herstellungsprozeß des Aluminiumkarbids wieder zugeführt werden.

Als Quelle für Isopren und Butadien führte Tilden den Prozeß der trockenen Destillation von Oelen an. Unter diesen Bedingungen zersetzen sich diese Körper der Fettreihe in Oelgas, das einerseits Methan und Aethylen und andererseits gewisse Kohlenwasserstoffe enthält, die sich unter Verwendung eines Druckes von 12 Atmosphären trennen lassen. Bei dieser Behandlung entsteht Gasöl, in dem Faraday das Aetylen fand,

das Hennel zur Alkoholsynthese verwendete und aus dem Caventon, Gloez, Grimaux und Colson durch Bromierung Butadien isolierten.

Nach einer schon alten Beobachtung von Théodore Château zersetzen sich Leinöl, Rapsöl und Rizinusöl vollständig, wenn man sie plötzlich der Einwirkung von Rotglut aussetzt. Sie bildenn dann fast quantitativ Kohlenwasserstoffe. Auch wies er darauf hin, daß man hierfür die ungereinigten Fette und die Abfallöle des Petroleums verwenden kann. Wie Château mitteilt, sind die Retorden und Zylinder, in denen sich die Zersetzung vollzieht, zur Vergrößerung der Oberfläche mit kleinen Koksstücken zu beschicken. Nachdem die Gefäße auf Rotglut erhitzt sind, läßt man das Oel in sehr dünnem Strahle eintreten. Sobald dieses mit dem glühenden Koks in Berührung kommt, zersetzt es sich in gasförmige Produkte. Der Verteilungsapparat des Oeles dient gleichzeitig als Wäscher und Kondensator, um nicht zersetztes Oel dort zu sammeln und in die Retorde zurückzuführen. Unter Verwendung dieses sinnreichen Apparates von Château und beim Arbeiten unter vermindertem Druck gelangt man bestimmt zu einem für die Fabrikation des Butadien geeigneten Verfahren. Da sich unter diesen Verhältnissen sicher Aethylen und Azetylen bilden, können diese, wie die Versuche Berthelots zeigen, an der Erzeugung von Divinyl mitarbeiten.

Die Fabrikation des Oelgas, die von den verschiedensten Rohmaterialien ausgeht und hauptsächlich der Eisenbahnbeleuchtung dient, ist heute sehr verbreitet und stellt mit einem Verbrauch von 150000 Waggons einen sehr wichtigen Industriezweig dar. Es ist interessant, ihn einmal auf die für uns in Frage kommenden Bedingungen hin zu prüfen. Je nach dem Lande verwendet man zur Oelgasbereitung die verschiedensten Oele. Neben den vegetabilischen Rizinus-, Arachis- und Baumwollenölen werden auch Tran sowie die Teeröle von Schiefer, Naphtha, Rohpetroleum und auch die Naphtharückstände von Erdölen gebraucht. Die meist verwendeten Apparate sind die von Seigle und Peutsch, die im Prinzip aus einer oder mehreren auf hoher Temperatur gehaltenen metallischen Retorden bestehen, in die man das zur Zersetzung bestimmte Oel in feiner Verteilung eintreten läßt. Nach der Wäsche stellt sich die mittlere Zusammensetzung der so enthaltenen Gase folgendermassen dar:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe	44 %
Aetylenkohlenwasserstoffe	35 %
Kohlenoxyd	3 %
Kohlensäure	4 %
Wasserstoff	11 %

Nach Groefs hat deutsches Oel der Dresdener Fabrik folgende Zusammensetzung:

Kohlenwasserstoffe im dampfförmigen Zustande	1 %
Kohlensäure	0,4 %
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	24 %
Sauerstoff	0,5 %
Kohlenoxyd	2,4 %
Wasserstoff	11 %
Methan	40,8 %
Aethan	9,9 %

Dieses Gas wird aus Braunkohlenteer erhalten.

Andernteils haben nach Roß und Leather die durch trockene Destillation verschiedener Erdöle bei 1350° erzeugten Gase nachfolgende Zusammensetzung:

	Russisches Solaröl	Solaröl von Borneo	Amerikan. Solaröl	Solaröl von Texas	Russisches raffiniertes Erdöl
Kohlenwasserstoffdämpfe	4 %	4 %	3,2 %	3,4 %	3,8 %
Schwere Kohlenwasserstoffe	30,2 %	22,8 %	33 %	26,8 %	28 %
Methan	54,2 %	60 %	52,5 %	56,2 %	57 %
Wasserstoff	12 %	13,6 %	11,6 %	13,4 %	11,5 %

Bei Verwendung von Rohpetroleum, das bei 900—1000° der trockenen Destillation unterzogen wurde, fanden Noyer, Blinch und Mary folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	2,3 %
Schwere Kohlensauerstoffe	28,1 %
Sauerstoff	0,2 %
Kohlenoxyd	0,6 %
Methan	44,8 %
Wasserstoff	20,5 %
Stickstoff	3,5 %

Armstrong und Miller fanden in diesem Gase eine bestimmte Menge Azetylen, das mit Kupferchlorür nachgewiesen wurde.

Young und später Scheithauer unterzogen diese Umwandlung der Oele in Gas bei der trockenen Destillation einer sorgfältigen Untersuchung und stellten fest, daß dieser Vorgang in zwei Phasen verläuft: Zuerst bilden sich Kohlenwasserstoffe von sehr niedrigem Siedepunkte, die der Fettreihe angehören und diese geben in der zweiten Phase in der Berührung mit den heißen Retordenwänden durch Polymerisation zyklische Kohlenwasserstoffe. Schneller also würde die Gasentwicklung außerhalb der Retorde stattfinden und der Gehalt an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen wie Butadien würde bedeutend höher sein. Dieser Gesichtspunkt ist für die Darstellung des Divinyl und seiner Homologen durch trockene Destillation der Oele von besonderem Interesse.

Behandelt man diese Gase bei 12 Atmosphären Druck, so setzen sie im Kompressor eine Flüssigkeit ab, der man den Namen Gasöl gegeben hat und die bis 35 % Aetylen enthält. Dieses Produkt macht ca. 15 % des verwendeten Teeröls aus, so daß 100 cbm Gas ca. 10 kg dieses Produktes geben. Scheithauer, der diese Flüssigkeit analysierte, fand folgende Zusammensetzung:

Benzol	70 %
Toluol	15 %
Höhere Homologe	5 %
Bustadien	10 %

Das Butadien findet sich auch im Teer. Die Gegenwart des Butadien im Oelgas wurde 1886 von Armstrong und Miller festgestellt, die beim Waschen des Oelgases mit Bromwasser ein Tetrabromid erhielten, das bei ca. + 116° schmolz und demjenigen ähnlich war, das Caventou durch die Einwirkung von Brom auf die Produkte der trockenen Destillation des Amylalkohols erhalten hatte. Ebenso ähnelte es demjenigen, das Prunier durch Bromieren des synthetischen Devinyls von Berthelot (Kondensation von Aetylen und Azetylen) gefunden hatte.

Diese Untersuchungen über das Butadien wurden von Grimaux und Gloez weitergeführt. Ihre Resultate legten sie in ihren „Mémoires sur les dérivés de l'erythrène" nieder, die 1887 erschienen. Beim Studium des Gasöls stellten sie den Unterschied zwischen Erythren (Butadien oder Divinyl) und Crotonylen fest, die Caventou in seinen ersten Arbeiten verwechselt hatte. Ferner ermittelten sie die Identität des synthetischen Erythrens von Henninger mit dem im Gasöl enthaltenen Kohlenwasserstoff. Ebenso wurde das Butadien des Gasöls dem Pyrolen C_4H_6 gleich befunden, das Ciamician und Magnaghi aus Pyrol erhalten hatten. Vervollständigt wurden dann diese Arbeiten noch von Colson, welcher fand, daß der größere Teil des Gasöls aus Butadien besteht.

Man sieht also, welches Interesse diese bisher unbenutzten Stoffe heute haben.

Späterhin hat dann Harries die katalytische Oxydation der Isopentanfraktion des Petroleums als Quelle für Isopren angegeben, jedoch hielt er sie für nicht geeignet, industrielle Verwertung zu

finden. Bayer ließ sich dann ein Verfahren patentrechtlich schützen, nachdem die Zersetzung der Petroleumrückstände unter Anwendung von Kontaktsubstanzen oder Platin erfolgt.

Er läßt die bei 70—100° destillierenden Anteile über ein auf elektrischem Wege zur Rotglut erhitztes Platindreieck streichen und verwendet einen Apparat, der der Isoprenlampe ähnlich ist. Das entstehende Erythren wird gesammelt. Das Platindrahtnetz läßt sich durch alle katalytisch wirkenden Substanzen ersetzen.

Lebel hat im Gasöl von Boghead ebenfalls einen großen Gehalt an Erythren gefunden und nach Davis enthält auch das Gas von Cannelcoal eine große Menge davon. Ebenso interessant ist die Untersuchung Davis der Flüssigkeit, die durch Zusammendrücken des Leuchtgases aus derselben Kohle erhalten wird. Er fand in dem bei 47° übergehenden Teil neben Spuren Schwefelkohlenstoff und Amylen einen beträchtlichen Gehalt an Pentan und Butadien. Auf diese Weise können ca. 5 Liter dieser Flüssigkeit aus 1 Tonne Kohle erhalten werden, also ein Ertrag, der sich schon technisch verwerten ließe.

Diese verschiedenen Arbeiten zeigen, welchen Wert die Produkte der trockenen Destillation von Petroleum, Oel und der Kohle für die Erzeugung der Rohmaterialien des künstlichen Kautschuk haben können, da man auf diese Weise zu ihnen bequem bei niederem Preise gelangen kann. Die Trennung des Butadien von anderen Körpern ließe sich vielleicht auch so durchführen, daß man die energische Wirkung des Chlor auf das Erythren verwendet. Es resultiert ein Tetrachlorid $C_4H_6Cl_4$, das kristallisiert und bei + 73° schmilzt. Bei der Schmelztemperatur zersetzt es sich in Berührung mit Metallen wie Eisen oder Zink in Erythren und ein dem Metall entsprechendes Chlorid.

Diese Rohmaterialien des synthetischen Kautschuks entstehen also als Zersetzungsprodukte aller Materialien der Fettreihe, aller Teere und auch der Fettkohlen, wenn man die Materialien der trockenen Destillation unterwirft. Daher ist es wahrscheinlich, daß man sie auch in den natürlichen Gasen vorfinden wird wie sie die Quellen von Pensylvanien, Pittsburg, Ohio. Pichelbronn, Kertsch und der Halbinsel Apscheron liefern. Eine Untersuchung in dieser Richtung ist wahrscheinlich noch nicht vorgenommen worden, aber unter der Annahme der Richtigkeit der Vorstellung, die man sich von der Entstehung dieser Gasquellen macht, und die Nähe der Petroleumlagerstätten, läßt es ziemlich sicher erscheinen, daß sie Divinyl enthalten.

Ebenso müßte es möglich sein, durch Waschen mit Chlorwasser oder Behandlung mit gasförmigem Chlor aus den flüchtigen Produkten der Petoleumrektifikation und Reinigung beträchtliche Mengen Butadien zu sammeln, die jetzt noch verloren gehen.

Auch die Prüfung bestimmter Erdöle, wie derjenigen von Galizien ergibt, daß sie merkliche Mengen von Pentanen (D. 0·6267 bei 14° S. P. + 37°) und Isopentanen vom Siedepunkt + 29/30° enthalten. Lachowitz (Liebigs Annalen) stellte nun fest, daß das Isopentan unter der Wirkung von Chlorgas ein bei ca. 100° siedendes Chlorid von der Dichte 0·870 bei 20° gibt. Behandelt man Pentan unter gleichen Bedingungen, so erhält man 2 isomere Chloride, von denen das α-Isomere eine Dichte von 0,8723 bei 20° besitzt und bei 106° siedet, während das β-Isomere den Siedepunkt 104° hat. Es ist leicht ersichtlich, daß diese Körper in Form der Dichloride geeignet sind Isopren zu liefern. Das galizische Petroleum enthält aber noch eine unter 10° übergehende Fraktion, die wahrscheinlich Butadien enthalten dürfte. Es wäre also interessant, unter diesen Gesichtspunkten die Arbeiten von Lochmann fortzusetzen.

Außerdem kann aber das Petroleum noch auf andere Weise Butadien liefern. Isoliert man durch Destillation den ganzen Anteil der Hexane und unterwirft man diesen der Wirkung rauchender Salpetersäure, so erhält man Adipinsäure. Nach der Methode von Bayer kann man dann diese in Tetramethylendiamin und weiter in Butadien verwandeln.

Aus diesem allen ist ersichtlich, daß alle Sorten Oele und besonders die des Petroleums geeignet sind, Rohmaterialien für die Synthese des Kautschuks zu niedrigem Preise und in reichlichen Mengen zu liefern.

Gibt es ein Nitrozellulosehydrat?

Von Prof. Dr. Th. Chandelon in Fraipont (Belgien).

Alle, welche sich mit der technischen Herstellung von Kollodium befassen, wissen, daß Oktonitrozellulose im trocknen Zustande weniger löslich in einem Gemisch aus 40 Raumteilen Alkohol und 60 Raumteilen Aether ist als in feuchtem Zustande, wie sie nach dem Waschen aus der Schleuder kommt. Diese Tatsache wurde entdeckt vom Grafen H. de Chardonnet und von ihm in mehreren Patenten niedergelegt (belg. Patent 107748 vom 13. XII. 1893, franz. Patent 231230 vom 30. VI. 1893 u. a. m,). Er nimmt an, daß die Nitrozellulose ein Hydrat bildet, welches löslicher ist, als entwässerte Nitrozellulose und er behauptet, daß entwässerte Nitrozellulose in Berührung mit Wasser nicht wieder in den Hydratzustand übergeht. Diese Angaben sind in verschiedene Veröffentlichungen übernommen worden, ohne daß sie von jemandem nachgeprüft worden sind. Ich hatte Nitrozellulose hergestellt, um daraus Kollodium zu machen, und mußte wegen der Kleinheit meiner Laboratoriumsschleuder sie in zwei Abschnitten trocknen. Der erste Teil enthielt nach dem Trocknen 27% Feuchtigkeit, der zweite 35%. Beide Teile wurden in Alkoholäther gelöst im Verhältnis von 15 g auf Trockensubstanz berechneter Nitrozellulose auf 100 ccm Lösungsmittel. Ich erhielt zwei Lösungen von verschiedener Viskosität, die, welche weniger Wasser enthielt, war die flüssigere. Das stand im Widerspruch zu der Hypothese eines Hydrates der Nitrozellulose und ich mußte diese Tatsache mir mit den verschiedenen Mengen Wasser in den Mischungen erklären und annehmen, daß feuchte Nitrozellulose löslicher ist, weil trockene Nitrozellulose sich in einem wasserhaltigen Gemisch von Aether und Alkohol besser löst als in einem wasserfreien Gemisch dieser Lösungsmittel. Wäre das wirklich so, so müßte man schließen:

1. Daß Nitrozellulose, die erst getrocknet ist und dann wieder mit Wasser in Berührung gebracht und wieder abgeschleudert wird, löslicher sein müßte als in trockenem Zustand. Das könnte nicht der Fall sein, wenn tatsächlich, wie Chardonnet behauptet, das durch Trocknen wasserfrei gemachte Hydrat sich durch Einwirkung von Wasser nicht wieder bildete;

2. daß man die gleiche Fließbarkeit bei zwei Kollodiumpräparaten beobachten müßte, von denen das eine mit abgeschleuderter und nicht getrockneter Nitrozellulose, das andere mit dem entsprechenden Gewicht derselben trockenen Nitrozellulose hergestellt wäre und die gleiche Menge Wasser, die in der feuchten Nitrozellulose enthalten ist, dem Aetheralkoholgemisch zugesetzt wäre. Da das Volumen der Lösungsmittel in

beiden Fällen gleich ist, ebenso das Gewicht der Schießbaumwolle und die Menge Wasser, so sind diese beiden Lösungen von gleicher Zusammensetzung. Chardonnet gibt in seinem deutschen Patent 81599 Klasse 29b vom 11. X. 1893 einen ganz gleichen Versuch an und fügt hinzu, daß die erst getrocknete und dann befeuchtete Nitrozellulose sich „wenig oder gar nicht löst";

3. daß trockene Nitrozellulose, die in gleichen Mengen mit gleichen Raumteilen Aetheralkohol behandelt wird, die das eine Mal wasserfrei, das andere Mal in verschiedenen Verhältnissen mit etwas Wasser versetzt sind, Kollodiumpräparate von verschiedener Viskosität liefern müßte.

Diese drei Punkte wurden untersucht, die angestellten Versuche und die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend ausgeführt.

§ 1. **Ist getrocknete, wieder mit Wasser zusammengebrachte und wieder abgeschleuderte Nitrozellulose löslicher oder weniger löslich als ein entsprechendes Gewicht trockener Nitrozellulose?** Die nötige Nitrozellulose wurde hergestellt aus weißer hydrophiler Baumwolle, das Nitrierbad bestand, wie Chardonnet in seinem belgischen Patent 107748 angibt, aus 14.17 reiner Salpetersäure, 65,56 reiner Schwefelsäure, 20, 27 reinem Wasser. Ich habe drei Nitrierungen mit je 40 g trockener Baumwolle und 1,320 l obigen Nitriergemisches gemacht. Das entspricht 33 l auf 1 kg, nur 24 l anzuwenden, wie Chardonnet angibt, ist unmöglich, die Baumwolle ist nicht bedeckt. Das Gefäß wurde in einen Behälter mit Wasser von 35° C. gestellt, es war mit einer Glasplatte bedeckt, um eine Verdunstung der Salpetersäure zu verhindern. Der Gang der Nitrierung wurde am Polarisatiosmikroskop kontrolliert, die Nitrierung war nach 4½ bis 5 Stunden beendet. Das Produkt wurde durch Auspressen von der Nitrierflüssigkeit befreit und in einen großen Behälter mit Wasser gebracht und mit fließendem Wasser gewaschen. Das Waschen wurde 2 Stunden fortgesetzt, bis jede Spur Säure verschwunden war. Man schleudert ab, taucht in überschüssigen Alkohol, schleudert wieder ab und trocknet bis zum konstanten Gewicht im Trockenkasten bei 65° C. Ungefähr die Hälfte wurde unter einer Glocke über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Der Rest wurde in Wasser gegeben, wieder abgeschleudert und dann wurde die Feuchtigkeit darin bestimmt. Man stellt dann die Lösungen her, indem man entsprechende Gewichte von trockener und feuchter Nitrozellulose und gleiche Raumteile Aetheralkohol nimmt. Diese Gemische werden in luftdicht geschlossenen Gefäßen gerührt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, d. h. bis keine gallertigen Klumpen mehr zu bemerken sind. Die Viskosität der Lösungen wird mit dem Cochiusschen Viskosimeter bestimmt. Die Zeit, die die Luftblase (1 ccm) braucht, um den Raum zwischen den zwei Strichen des Apparates zu durchlaufen, wird in Sekunden und Zehntelsekunden ausgedrückt.

§ 2. **Erhält man Kollodiumpräparate von verschiedener Fließbarkeit, wenn man ein Mal feuchte Nitrozellulose in einem Gemisch von Aether und Alkohol löst und das andere Mal ein entsprechendes Gemisch derselben trockenen Nitrozellulose in demselben Volumen des Lösungsmittelgemisches, zu dem man die Menge Wasser zugesetzt hat, die sich in der feuchten Nitrozellulose vorfand?** Zur Lösung dieser Frage wurden drei verschiedene Nitrozellulosen angewendet, zwei (I und II der Tabelle 2) waren von mir hergestellt, die dritte (III der Tabelle 2) aus der Industrie bezogen. Die erste war hergestellt mit einem Bade derselben Zusammensetzung wie in § 1, die zweite mit einem Bade aus 14 reiner Salpetersäure, 68 reiner Schwefelsäure, 18 reinem Wasser. Der Wassergehalt wurde so gewählt, weil nach Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 19, 1906, S. 2051) mit diesem Gehalt lösliche Nitrozellulosen erhalten werden. Der von Chardonnet angegebene Gehalt an Salpetersäure gibt Kollodiumpräparate von geringerer Viskosität als Säuregemische, wie sie Lunge angibt, die ungefähr gleiche Teile reiner Schwefelsäure und Salpetersäure enthalten, wie sich beim Vergleich der Tabellen von Lunge mit

Tabelle 1.

Nr.	Feuchtigkeit der Nitrozellulose	Gew. feuchter Nitrozellulose	Gew. trockener Nitrozellulose	Wasser in der Nitrozellulose	Aether-Alkohol	Viskosimeter beobachtete Zeit	Viskosimeter Mittel
1.	0	0	10 g	0	160 ccm	11" 10",9 11" 11" 11	11"
	29,7%	14 g =	9,852	+4.148	160	7,8 7,6 7,9 7,8 7,8	7,8
2.	0	0	12	0	197 ccm	11,3 11,2 11,2	11,2
	31%	17,4 =	12	+5,4	197 ccm	7,6 7,6 7,2 7,4 7,4	7,5
3.	0	0	10,0	0	160 ccm	13 13 13 13 13	13
	32,8%	14,8 =	9,945	+4,855	160 ccm	6,8 6,9 6,9 6,8 6,8	6,8

Tabelle 2.

Nr.	Feuchtigkeit der Nitrozellulose	Gew. der Nitrozellulose feucht	Gew. der Nitrozellulose trocken	Wasser in der Nitrozellulose enthalten	Wasser zugesetzt	Aether-Alkohol	Viskosimeter beobachtete Zeit	Viskosimeter Mittel	Volumen der Luftblase
I 1)	0	0	22,2 g	0	0	140 ccm	245" 249",6 248",4 250	248"	2,5 ccm
2)	26%	30 g =	22,2	+7,8 g	0	140 ccm	130" 135",6 135,4 133,4 138,2	134",5	ebenso
3)	0	0	22,2	0	7,8 ccm	140 ccm	132" 132,6 129,6 130,8 133	131",6	ebenso
II 1)	0	0	10	0	0	165 ccm	9",8 9",4 9",8 9",8 9",8	9",7	1 ccm
2)	28%	14 =	10,08	+3,92 g	0	165 ccm	7",2 7" 7" 7",2 7"	7"	ebenso
3)	0	0	10	0	3,9 ccm	165 ccm	7",8 7",8 7",6 7",8 7",8	7",7	ebenso
III 1)	0	0	14	0	0	230 ccm	10",6 10",8 10",7 10",8 10",8	10",7	1 ccm
2)	28,57%	19,6 =	14	+5,6 g		230 ccm	7",6 7",6 7",6 7",4 7",8	7",6	ebenso
3)	0	0	14	0	5,6 ccm	230 ccm	7",8 7",8 7",6 7",8 7",2	7",6	ebenso



denen der vorliegeneen Arbeit ergibt. Im übrigen **werden** für die Nitrierung die Bedingungen des § 1 innegehalten.

§. 3. **Aendert sich bei Kollodiumpräparaten, die durch Auflösen gleicher Gewichte Nitrozellulose in gleichen Raumteilen Aetheralkohol hergestellt sind, die Viskosität, wenn die Menge des dem Lösungsmittel vorher zugesetzten Wassers sich ändert?** Hier wurde die technische Nitrozellulose angewendet, die bei III in Tabelle 2 benutzt worden ist. Bei den Versuchen konnten nur sehr geringe Mengen Wasser verwendet werden, weil überschüssiges Wasser das Kollodium koaguliert.

Tabelle 3.

Gewicht der trockenen Nitrozellulose	Aether-Alkohol	Wasser zugesetzt ccm	Viskosimeter Luftblase 1 ccn. Zeit	Mittel	Bemerkungen
22 g	140 ccm	0	260" 264",6 257",2 263",4 265"	262",2	
22 g	140 ccm	7 ccm	166",8 168",6 167",6 168" 168"	168"	7 ccm Wasser + 22 g trockene Nitrozellulose entsprechen 29 g feuchter Nitrozellulose mit 24,14%Wasser.
22 g	140 ccm	11 ccm	119" 123",8 120",4 123",6 121",2 123",8	121",8	11 ccm Wasser + 22 g Nitrozellulose = 33 g feuchte Nitrozellulose mit 33,24% Wasser.

Man kann klare Kollodiumlösungen herstellen durch Auflösen feuchter Nitrozellulose mit 36% Wasser, es empfiehlt sich aber, nicht über diese Grenze hinauszugehen. Die verwendete Nitrozellulose wurde in Alkohol getaucht, geschleudert, im Trockenkasten bei 65° getrocknet und unter einer Glocke über konzentrierter Schwefelsäure abgekühlt. Vergleicht man die Ergebnisse der Tabelle 3 mit denen unter III der Tabelle 2, die mit derselben Nitrozellulose erhalten worden sind, so bemerkt man, daß das Verhältnis der Viskositäten zwischen den wasserhaltigen und wasserfreien Kollodiumpräparaten fällt in dem Maße, wie die Verdünnung steigt. Das Verhältnis zwischen der Viskosität des Kollodiums 1 und des Kollodiums 3 der Tabelle 3 ist $\frac{262,2}{121,8} = 2,1$, während bei III der Tabelle 2 dies Verhältnis sich ergibt zu $\frac{107}{76} = 1,4$.

Die ersten Kollodiumpräparate enthalten 22 g trockene Nitrozellulose auf 140 ccm Aetheralkohol und sind 15,7 %ig; die zweiten enthalten 14 g auf 230 ccm und sind 6%ig. Bei diesen Versuchen darf man nicht zu verdünntes Kollodium haben, weil sonst das Verhältnis = 0 werden kann, siehe Tabelle 4 die Ergebnisse mit dem Kollodium von 2,85%.

Tabelle 4.

Gewicht der trocknen Nitrozellulose	Aether-Alkohol	Wasser zu dem Lösungsmittel ccm	Viskosimeter Luftblase 1 ccm Zeit	Mittel	Bemerkungen
4 g	140 ccm	0	4" 4" 4 4 4	4"	
4 g	140 ccm	1,1 ccm	4" 4" 4 4 4	4"	4 g trockene Nitrozellulose + 1,1 ccm Wasser = 5,1 feuchte Nitrozellulose mit 21,57% Wasser.
4 g	140 ccm	2,1 ccm	3",8 3",8 3,8 3,8 3,9	3",8	4 g trockene Nitrozellulose + 2,1 ccm Wasser = 6,1 g feuchte Nitrozellulose mit 34,42% Wasser.

Schlußfolgerungen: 1. Die größere Löslichkeit der feuchten Nitrozellulose rührt nicht daher, daß die Nitrozellulose ein Hydrat bildet, sondern nur daher, daß sie durch eingeschlossenes Wasser das Gemisch von Aether und Alkohol verdünnt.

2. Es macht wenig aus, ob dieser Wasserzusatz durch feuchte Nitrozellulose oder durch vorheriges Zugeben von Wasser zu dem Lösungsmittel geschieht.

3. Leicht hydratisierter Aetheralkohol löst besser als wasserfreier. Vom praktischen Gesichtspunkt darf man auch schließen, daß für die Erzielung von Kollodiumpräparaten von konstanter Viskosität bei gleicher Temperatur die Mengen trockener Nitrozellulose, Lösungsmittel und Wasser konstant bleiben müssen. S.

Referate.

Dr. L. H. Baekeland: Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte. (Vortrag VIII. Internationaler Kongreß New-York 1912. — Autoreferat.)

Die Bezeichnung „Phenolformaldehydkondensationsprodukte" ist etwas unpassend und empirisch, da diese Produkte auch ohne die Verwendung von wirklichem Formaldehyd, CH_2O, gewonnen werden können. Verschiedene Methylenverbindungen sind für diesen Zweck geeignet und es gibt mindestens einen Fall, in welchem eins dieser Produkte durch die Hydrogenation der Carboxylgruppe von Salicylsäure mit nachfolgender Dehydrierung erhalten werden kann. — Es liegen Beweise dafür vor, daß die Kondensationsprodukte von dem sogen. „schmelzbaren Harz"-Typ Saliretinprodukte von verhältnismäßig einfacher Zusammensetzung sind, die durch Dehydrierung aus Phenolalkoholen gewonnen sind. Wenn diese Produkte rein sind und keinen Ueberschuß von Phenol enthalten, so werden sie unter der Einwirkung weiterer Wärme zu nichtschmelzbaren, unlöslichen Körpern polymerisiert, deren Stärke, Härte, physikalische und chemische Widerstandsfähigkeit erheblich weniger ausgesprochen sind, als diejenigen von „Bakelite C", und die durch einfache Erhitzung nicht in letzteres umgewandelt werden können. Wenn das Saliretin eine bestimmte Menge von überschüssigem Phenol enthält, dann lassen sich seine Schmelzbarkeit und Löslichkeit beliebig lange bei verhältnismäßig niedrigen Schmelztemperaturen erhalten, falls nicht das überschüssige Phenol abgetrieben wird, sei es durch Erhitzen auf höhere Temperaturen, oder in rascherer Weise durch Erleichterung der Abtreibung mittels eines Vakuums, oder durch Ableitung mittels Dampf oder inerter Gase, wie Wasserstoff. In letzterem Falle wird das von dem überschüssigen Phenol freigemachte Saliretin polymerisiert und wird unschmelzbar. Dieses polymerisierte Saliretin wird unter Einwirkung von Wärme entschieden weich, ohne in geschmolzenen Zustand überzugehen, und schmilzt in Azeton auf, ohne in Lösung überzugehen.

Das Kondensationsprodukt „C" von größter Stärke, Härte und Beständigkeit gegen physikalische und chemische Einwirkungen wird nur durch die Polymerisation eines Produktes erhalten, in welches mehr Methylengruppen eingeführt worden sind in der Form von Formaldehyd oder anderen Methylenverbindungen, wie Paraform, Hexamethylentetramin usw. Dieses Produkt „C" kann nach drei Methoden gewonnen werden: 1. Methode: Durch Reaktion einer ausreichenden Menge Formaldehyd oder äquivalenter Stoffe auf Phenol unter geeigneten Verhältnissen. Werden Phenol und Formaldehyd, oder Paraform verwendet, so ist die Anwesenheit kleiner Mengen von Basen von hohem technischen Wert, da sie die Sicherheit gewährt, daß die Reaktion, selbst wenn ein Ueberschuß von Phenol vorhanden sein sollte, in der richtigen Weise vor sich geht. Findet dagegen die Reaktion in einer sauren Lösung statt oder in Gegen-

wart von sauren Kondensationsmitteln, so zeigt sie Neigung, Produkte von dem schmelzbaren Saliretintyp zu bilden, namentlich, wenn ein Ueberschuß von Phenol vorhanden ist. Wird Ammoniak als Base verwendet, so wirkt diese zunächst auf das Formaldehyd ein und erzeugt Hexamethylentetramin, das beim Beginn der Reaktion aus der Masse extrahiert werden kann. Das Hexamethylentetramin wirkt dann weiter auf das Phenol und bildet unter Einwirkung von Wärme das Schlußprodukt, unter Wiederfreimachung des Ammoniaks. Mit anderen Worten, Hexamethylentetramin kann an Stelle von Formaldehyd und Ammoniak verwendet werden. 2. Methode. Durch Einwirkung von Formaldehyd oder seinen Aequivalenten auf Phenol-Alkohol. Um das beste Produkt zu erzielen, soll die Menge des CH_2O oder der äquivalenten Methylenverbindung mindestens 1 Molekül zu 6 Molekülen Phenol-Alkohol betragen. 3. oder indirekte Methode: Diese ist der 2. Methode ähnlich, mit dem Unterschied, daß man, anstatt von Phenolalkohol auszugehen, die Dehydrierungsprodukte des letzteren oder Saliretinprodukte benutzt. Diese Saliretinprodukte lassen sich durch unmittelbare Einwirkung von Phenol auf eine ungenügende Menge Formaldehyd darstellen, das dabei ein schmelzbares Saliretinharz liefert, unter Abscheidung von Wasser durch chemische Kondensation. Dieses Saliretinharz wird sodann mit Formaldehyd, Paraform, Hexamethylentetramin oder anderen geeigneten Stoffen gemischt und erhitzt, wobei weiteres Wasser und, im Falle Hexamethylentetramin benutzt worden ist, auch Ammoniak abgeschieden wird. Bei allen diesen Prozessen sind die Reaktionen exothermisch. Große Mengen Wärme werden freigemacht, erstens bei dem Kondensationsprozeß und sodann bei dem Polymerisationsprozeß. Diese Wärme entwickelt große Mengen von gasigen Produkten, die sich nach den Arbeitsverhältnissen richten. Im Falle Hexamethylentetramin benutzt ist, können diese Gase sich aus Formaldehyd, Wasserdampf oder Ammoniakgas zusammensetzen. In Fällen, in welchen es sich um dünne Schichten handelt, treten sie nicht so sehr hervor, dagegen entwickeln sie sich bei den für rasches Formen angewendeten hohen Temperaturen in sehr reichlicher Menge. Die störende Bildung dieser Gase kann durch geeigneten Gegendruck in der Presse oder auf andere Weise vermieden werden. Zusatz von geringen Mengen Aetznatron oder von ähnlichen fixen Alkalien wirkt als kräftiges Beschleunigungsmittel und verringert die Gefahr von Porösität auf ein Minimum. Alle diese Kondensationsprodukte werden trotz ihrer überraschenden Stärke, Härte und allgemeinen Beständigkeit durch den Mangel an Biegsamkeit charakterisiert und leicht durch Stoß zerbrochen. Die Einverleibung von faserigen Körpern, z. B. von Holzfaser, Holzmasse usw. verbessert ihre technischen Eigenschaften in enormer Weise. Faserige Stoffe modifizieren die durch Stoß eingeführte Erschütterungswelle, verringern auf diese Weise die Sprödigkeit erheblich und verbessern zur gleichen Zeit die dialektrischen Eigenschaften. Die gleichzeitige Benutzung von Basen, Wärme und Druck und faserigen Materialien gestattet verschiedenartige technische Verwendungen, die sonst unmöglich sein würden.

A. Dubosc: Kalziumkarbid, Azetaldehyd und die Synthese des Kautschuks. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha **9**, S. 6713 bis 6714, 1912).

Es ist bekannt, daß sich Azetylen unter der Wirkung von Quecksilbersalzen sehr leicht in Azetaldehyd umwandelt: $CH \equiv CH + H_2O = CH_3 - C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H. \end{smallmatrix}$ Die Unkosten dieses Verfahrens sind sehr geringe und da 100 Kilo Karbid etwa 40 Kilo Azetaldehyd liefern, so würde sich der Preis des letzteren auf 40 - 45 Francs pro 100 Kilo zu stehen kommen. Unter diesen Verhältnissen erscheint eine Synthese des Kautschuks praktisch möglich und seine Herstellungskosten würden sicher geringere sein, als nach der Methode von Perkin, der von Butyl- und Amylalkohol ausgeht, welche Alkohole nach der Fernbachschen Methode aus Stärke durch Vergärung erhalten werden können. Ausgehend vom Azetaldehyd würde sich das Verfahren folgendermaßen darstellen: Azetaldehyd wandelt sich unter der Wirkung verdünnter Kaliumkarbonatlösung durch Kondensation in Aldol um:

$$CH_3\,CHO + H_2O = CH_3\,CH\begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix} \quad \text{Aethandiol}$$

$$CH_3\,C\begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \cdot H \\ \searrow OH \end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix} H \\ | \\ CH_2 \end{smallmatrix} - CH\begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$$

$$= \left(CH_3\,.\,CHOH \cdot CH_2 \cdot CH\begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}\right) + H_2O.$$

Butantriol

Unter Wasserverlust geht dieser Körper in Aldol über: $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO$. Vom Aldol gelangt man dann durch Reduktion zum entsprechenden Glykol: $CH_3\,.\,CHOH\,.\,CH_2 \cdot CH_2OH$, das in Gegenwart von Salzsäure Dichlorbutan — 1.3 liefert: $CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Behandelt man diese Verbindung bei 400° mit pulverisierter kaustischer Soda oder Natronkalk, der mit Kohlensäure gesättigt ist, so gibt sie Butadien unter Chlorverlust: $CH_3 \cdot CH \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl + 2\,NaOH = 2\,NaCl + 2\,H_2O + CH_2 = CH \cdot CH = CH_2$. Nach diesem Verfahren geben 2 Moleküle Azetylen ein Molekül Butadien und 170—180 Kilo Kalziumkarbid würden also 50 Kilo Butadien liefern. Nimmt man eine Ausbeute von nur 50% an, so würde man für 100 Kilo Kautschuk 1400 Kilo Karbid nötig haben. Dieses Rohmaterial kostet ca. 40 Centimes pro Kilo. Nach alledem erscheint dieser Prozeß für die technische Ausnutzung geeignet.

W. H. Perkin: Die Herstellung und Polymerisation des Butadien, Isopren und ihrer Homologen. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, S. 6615, 6697—1701, 1912.)

G. Flamant: Schwierigkeiten bei der technischen Herstellung des synthetischen Kautschuks. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, S. 6612—6615, 1912.)

Verf. zweifelt an der Möglichkeit, dem synthetischen Kautschuk dieselben Qualitäten zu verleihen, wie sie der Naturgummi besitzt.

A. Franck: Die rationelle Ausbeutung der Kautschuklianen durch industrielle Verwertung der Rinde. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, S. 6627—6628, 1912.)

A. Franck: Die Ausnutzung der Funtumia elastica. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, S. 6628—6632, 1912.)

Chévenau und Heim: Die Kautschuke der Pflanzungsgesellschaft Sangha-Onbangui. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, S. 6714—6716, 1912.)

Mechanische Versuche mit Proben dieser Pflanzungsgesellschaft.

A. Dubosc: La Tinas, eine kautschukliefernde Frucht. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, S. 6732, 1912.)

La Tinas ist die Frucht einer in Venezuela reichlich vorkommenden Liane, die in ihrer Form einer Kaffeebohne ähnelt und die beim Zerbrechen eine kleine Menge koagulierten Kautschuk liefert. Durch Zerkleinern der Früchte erhielt der Verfasser nach Extraktion mit Chloroform und Fällung der Lösung mit Alkohol-Azeton einen schön weißen Kautschuk, der sich rasch an der Luft schwärzte, etwas klebrig war und eine mittlere Elastizität besaß. Der Kautschukgehalt der Frucht scheint zwischen 10—12% zu liegen.

R. Ditmar: Veränderung des Erweichungspunktes der Guttapercha durch Zusätze. (Gummiztg. **27**, 384—385, 1912.)

Der Verf. gibt einige Richtungen an, wie sich der für den Praktiker so wichtige Erweichungspunkt systematisch verändern läßt. Eine Erhöhung des Erweichungspunktes erhält man nach der allgemein üblichen Methode durch vollständige oder teilweise Entharzung der Guttapercha. Der Guttakohlenwasserstoff ist in der halbfesten Phase Harz suspendiert; entzieht man nun der Suspension das Suspensionsmittel, so erhält man den Erweichungspunkt des suspendierten Mediums, der Gutta, der stets höher liegt als der des Harzes. Die Methode hat den Nachteil, daß entharzte Guttapercha viel leichter oxydiert als harzhaltige. Ueber das Maximum, den Erweichungspunkt der Gutta, kann man aber leicht durch Herstellung einer kolloidalen Suspension hinauskommen, indem man in das polydisperse System (Gutta + die verschiedenen Harzsorten) eine feinpulverisierte anorganische disperse Phase hineinsuspendiert. Mischt man zur Guttapercha Zusätze von hohem spezifischem Gewicht also geringem Volumen zu, so ist die Wirkung der Erweichungspunkterhöhung im allgemeinen eine bei weitem schwächere, als wenn man voluminöse Zusätze anwendet. Die angewandte Menge des spez. Zusatzes resp. das Verhältnis zwischen dem einzelnen Zusatz und der Guttapercha ist von wesentlichem Einfluß auf die Höhe des Erweichungspunktes. Der Verf. stellte Versuche mit 2 verschiedenen Guttasorten an, die die oben angeführten Annahmen im wesentlichen bestätigen.

Cl. Beadle und H. Stevens: Abreibetest für Kautschuk. (Gummiztg. 27, S. 167—168, 1912.)

Verf. beschreiben ein Verfahren für Abnutzungsversuche an Gummimischungen, das im großen und ganzen dem von K. Memmler und A. Schob (Gummiztg. 27, Nr. 2, 1912) angegebenen gleicht. Der Apparat besteht aus einem ummantelten zylindrischen Metallbehälter von 10 cm Höhe und 6,5 cm Breite, der fast bis oben hin mit Schmirgelpulver gefüllt ist. Das Gefäß wird durch das Wasser im Mantel auf bestimmter Temperatur während des Versuchs gehalten. Die Kautschukprobe stellt einen Zylinder von 20 mm Durchmesser und 20 mm Höhe dar. Durch ihn geht senkrecht eine 10 mm weite Bohrung hindurch und durch diese Bohrung ist eine Welle geführt, die in der Verlängerung nach oben direkt mit der Welle eines Elektromotors in starrer Verbindung steht, durch dessen Drehung die Probe eine bestimmte Zeit im Schmiergel bewegt wird. Auch die Verfasser empfehlen grobkörnigen Schmirgel. Die Abnutzung der Probe wird durch Ermittlung des Gewichts vor und nach dem Versuch festgestellt. Der Hauptunterschied in ihren Angaben und denen von Memmler und Schob liegt in der Umdrehungszahl. Während die letzteren nicht über 125 Umdrehungen pro Minute für Proben von 40 mm Durchmesser hinausgehen, beträgt bei Beadle und Stevens die Umdrehungszahl 250 Umdrehungen in der Minute unter entsprechenden Bedingungen.

Reparieren von Hartgummigegenständen. (Gummiztg. 27, S. 170, 1912.)

Ein Vulkanisierkessel für Radreifen. (Gummiztg. 27, S. 187, 1912.)

W. Kupfer: Die Fabrikation nahtloser Gummiwaren. (Gummiztg. 27, S. 207—209, 1912.)

Kautschukmarktbericht über das III. Quartal 1912. (Gummizeitung 27, S. 206, 1912.)

Die Herstellung von Paraplatten. (Gummiztg. 27, S. 286 bis 288, 1912.)

Technisches vom Autopneumatik. (Gummiztg. 27, S. 333 bis 334, 1912.)

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. (Kolloidzeitschrift **11**, S. 191 bis 193. 1912.)

Die Verfasser berichten über Versuche, die dem Studium der Gleichgewichte zwischen Kautschuk und Schwefel in Lösung bei höheren Temperaturen dienen sollen. In einem Thermostaten für höhere Temperaturen, der mit Thermoregulator, Rührwerk und Oelfüllung versehen war, befanden sich Glaskölbchen von je etwa 200 ccm Inhalt. In diese wurden die Reaktionsgemische hineingegeben. Als Lösungsmittel diente käufliches Kumol, das gutes Lösungsvermögen für Schwefel und Kautschuk besitzt. Als Versuchsmaterial wurde Plantagenheveakautschuk genommen. Zu der Kautschuklösung von immer gleichem Kautschukgehalt wurden wechselnde Mengen Schwefel (1—8 g entsprechend $33^1/_3$—80% Schwefel) gegeben und die Kautschuk-Schwefel-Kumollösungen bei 170 verschieden lange Zeit erhitzt. Das Ergebnis der Versuche war, daß unabhängig von der Größe der angewandten Schwefelkonzentration als Endpunkt ein und derselbe braunschwarze pulverige Körper mit einem Gehalt von nie über 32% gebundenem Schwefel erhalten wurde, der also der alten Weberschen Verbindung $C_{10}H_{16}S_2$ entsprechen würde. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese Verbindung bildet war um so größer, je größer die Anfangskonzentration des Schwefels war.

Perkin: Der synthetische Kautschuk. (India Rubber Journal **44**, S. 133 u. f. 1812.)

P. Fox: Kautschuk aus Unkraut von Ohio. (India Rubber Journal 1912, S. 352.)

Verfasser berichtet über Versuche, aus den Unkrautarten von Ohio, die der Klasse Asclepiadrazeae und Apocynaceae angehören, den in ihnen enthaltenen Kautschuk zu isolieren. Da der Kautschukgehalt dieser Pflanzengattungen sehr gering ist und der gewonnene Kautschuk in Qualität minderwertig ist, hat er für die Technik keinen Wert.

F. Frank: Die Geschichte des synthetischen Kautschuks. (India Rubber World 1912, S. 580—581.)

Bücher-Besprechungen.

Die wirtschaftlichen Kräfte Deutschlands. Herausgegeben von der Dresdener Bank in Berlin. 1913.

Bekanntlich haben die deutschen Großbanken viel größeren Anteil an der Entwicklung unserer Industrie, wie in den meisten anderen Staaten. Die — mit einem Kapital von 200 Millionen Mark arbeitende — Dresdener Bank hat anläßlich ihres 40 jährigen Bestehens vorliegende Broschüre erscheinen lassen, in der auf drei Druckbogen grundlegendes statistisches Material über die finanziellen, wirtschaftlichen und allgemein kulturellen Kräfte Deutschlands in übersichtlichen Tabellen zusammengetragen und mit knappen Erläuterungen versehen sind. Die Broschüre gibt ohne jede Ausschmückung lediglich ziffernmäßig belegtes Tatsachenmaterial aus authentischen Quellen. Es sind zunächst die hauptsächlichsten Daten zusammengestellt über die Bevölkerung, die Staatsfinanzen, die militärischen Aufwendungen und den allgemeinen Volkswohlstand. Es folgt eine statistische Darlegung der wichtigsten Produktionsverhältnisse in Landwirtschaft und Industrie. Danach werden Handel, Verkehr, Bankwesen, Börse, Genossenschafts- und Versicherungswesen in gleicher Weise behandelt. Den Schluß bilden einige ziffernmäßige Angaben über den Stand der allgemeinen Volksbildung in Deutschland. Die gut ausgestattete, teilweise auch die Verhältnisse unserer Nachbarländer berücksichtigende Broschüre wird von der Dresdner Bank allen maßgebenden Interessenten gratis zur Verfügung gestellt.

Die Naturwissenschaften. Wochenschrift für die Fortschritte der Naturwissenschaft, der Medizin und der Technik. (Zugleich Fortsetzung der von W. Sklarek begründeten Naturwissenschaftlichen Rundschau). Herausgegeben von Dr. Arnold Berliner und Dr. Curt Thesing. — Verlag von Julius Springer in Berlin. — Preis Mk. 24.— per Jahr.

Das Programm der Zeitschrift besteht darin, Jeden auf einem Spezialgebiet der Naturforschung Tätigen über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften zu unterrichten. In Heft 1 finden wir folgende Aufsätze: „Naturwissenschaften und Biologie" von Prof. Dr. Oskar Hertwig, Berlin. — „Arzt und Naturwissenschaften" von Prof. Dr. W. His in Berlin. — „Einheit der elektrischen Erscheinungen" von Prof. Dr. Richarz in Marburg. — „Die Beziehungen der Mikroorganismen zur Verdauung" von Prof. Dr. Zuntz in Berlin. — „Die Molekularluftpumpe" von Dr. W. Gaede in Freiburg. — „Flammenlose Gasfeuerung, ein neues Heizverfahren" von Prof. v. Jüptner in Wien. — „Biologische Probleme" von Prof. Dr. Kassowitz in Wien. — „Der mathematische Unterricht in Deutschland" von Prof. Dr. Gutzmer in Halle. — „Die Wege zum künstlichen Kautschuk" von Dr. R. Ditmar in Graz. -s.

Das soeben erschienene Februarheft der Zeitschrift **„Der Tropenpflanzer"**, Organ des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees, wirtschaftlicher Ausschuß der Deutschen Kolonialgesellschaft Berlin, Unter den Linden 43, bringt an erster Stelle einen Aufsatz von Dr. S. V. Simon-Göttingen „Zapfversuche an Hevea brasiliensis" mit besonderer Berücksichtigung der Latexproduktion, der Neubildung der Rinde an den Zapfstellen, sowie des Verhaltens der Reservestoffe im Stamme. Der Verfasser sucht an Hand in Buitenzorg vorgenommener Versuche darzulegen, daß zur Auffindung besserer Zapfmethoden nicht nur das rein praktische Ziel der Kautschukgewinnung beachtet werden müsse, sondern auch theoretische Fragen zu berücksichtigen seien. Er hebt die Notwendigkeit hervor, derartige Untersuchungen auch in rein physiologischer Hinsicht zu vertiefen und insbesondere auf die Ermittlung des Einflusses der Zapfung auf das gesamte Leben des Baumes auszudehnen. Die Ausführungen des Verfassers geben auch dem Praktiker in unseren Kolonien wichtige Fingerzeige. — In einem weiteren Aufsatz behandelt Dr. W. F. Bruck-Gießen das Rotwerden von Sisalagavenfasern, welches auf die Tätigkeit von Bakterien zurückzuführen sei und gibt Ratschläge zur Verhütung dieser Erscheinung. Ferner gibt Ch. Böhringer-Stuttgart-Colombo einen Ueberblick über die Entwicklung des Kautschukmarktes in Ceylon und des Cinchona-Marktes in Java im Jahre 1912. Des weiteren enthält die Nummer kleinere Abhandlungen über die Ausfuhr Kameruns 1911, den Kautschukmarkt im 4. Quartal 1912, über Borkenkäfer, welche tropische Nutzpflanzen beschädigen, sowie eine Menge kleinerer Mitteilungen aus dem Gesamtgebiet der tropischen und subtropischen Agrikultur. — Dieser Nummer ist als Beiheft 1/2 eine ausführliche Arbeit über die Baumwolle in Aegypten und im englisch-ägyptischen Sudan von Moritz Schanz-Chemnitz beigegeben, welcher als Vertreter des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees an der Studienreise der International Federation of Masters Cotton Spinners' and Manufacturers' Association nach Aegypten 1912 teilnahm und auch den Sudan besuchte zwecks Studiums der dortigen Baumwollkultur. Der Verfasser behandelt hier in gründlicher und erschöpfender Weise die Baumwollkultur und den Baumwollhandel beider Länder. Bei dem jetzt in aufsteigender Linie sich befindenden Baumwollbau der afrikanischen Kolonien sind die Schilderungen für jeden Interessenten lehrreich.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

Britisches Patent Nr. 13239 v. J. 1912. Henry Danzer in Paris. Lösungsmittel für Zelluloseester für die Herstellung von Kinematographenfilms. Als Lösungsmittel für Zelluloseester, besonders Zelluloseazetat für die Herstellung plastischer und biegsamer Stoffe werden Glyzerinester verwendet, und zwar solche, die dadurch entstehen, daß im Glyzerin eine oder mehrere Hydroxylgruppen durch ein oder mehrere Alkohol- oder Phenolradikale ersetzt sind, oder auch Glyzidderivate, oder Phenolester des Glyzerins, in welchen eine oder beide der verbleibenden Hydroxylgruppen durch ein saures Radikal ersetzt sind. Verwendbar sind z. B. der durch Einwirkung von α- oder β-Dichlorhydrin auf Phenolnatrium erhältliche Diphenylglyzerylester, das durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf Natriumphenolat erhältliche Phenylglycid, die Chlorderivate des Diphenylglyzerylesters, die durch Einwirkung von α- oder β-Dichlorhydrin auf gechlortes Phenolnatrium erhalten werden, die Dikresylglyzerylester, die man durch Einwirkung von α- oder β-Dichlorhydrin auf Natriumkresolate gewinnt. Die Verbindungen haben den Vorteil, erst bei hoher Temperatur zu verdampfen und wenig oder gar nicht in Wasser löslich zu sein. S.

Britisches Patent Nr. 25532 v. J. 1911. Edmund Knecht, Dr. Alfred Perl und Peter Spence and Sons Ltd. in Manchester. Verbesserungen in der Herstellung von Lösungsmitteln für Zellulose. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung einer wässrigen Lösung von ammoniakalischem Kupferhydroxyd. Man hat solche Lösungen bisher hergestellt aus metallischem Kupfer in Form von Kupferschnitzeln oder -Spänen, gefälltem Kupfer oder Kupferpulver, die man mit Ammoniak in Gegenwart von Luft behandelte. Man hat aber bisher nicht vorgeschlagen, Kupfer zu verwenden, welches durch ein lösliches Reagens gefällt ist. Nach der vorliegenden Erfindung wird Kupfer in unendlich viel feinerer Verteilung als bisher dadurch für die Herstellung einer Kupferlösung nutzbar gemacht, daß es aus einem geeigneten Kupfersalz oder aus der Lösung eines solchen Salzes durch ein lösliches reduzierendes Mittel gefällt und dann mit Luft oder einem anderen Oxydationsmittel und Ammoniak in Gegenwart von genügend Wasser behandelt wird. Man erhält so Kupferhydratlösungen in sehr viel kürzerer Zeit als wenn man metallisches Kupfer in anderer Form behandelt, man erhält auch Lösungen mit größerem Gehalt an Kupfer und daher größerer Lösungsfähigkeit. Es wird z. B. eine Kupfersulfatlösung durch Titansulfat reduziert, oder es werden z. B. 100 Teile gemahlenes Kupfersulfat mit 800 Teilen einer 20%igen Titansulfatlösung verwendet. Statt der Titansalze lassen sich auch andere niedere Metalloxyde verwenden, welche Kupfersalze reduzieren, z. B. Chromoxydsalze. Der erhaltene feine rote Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und mit einer starken Ammoniaklösung und mit Luft behandelt. Das bei der Reduktion oxydierte Metall wird wieder reduziert, z. B. elektrolytisch. S.

Britisches Patent Nr. 25533 v. J. 1911. Edmund Knecht, Dr. Alfred Perl und Peter Spence and Sons Ltd. in Man-

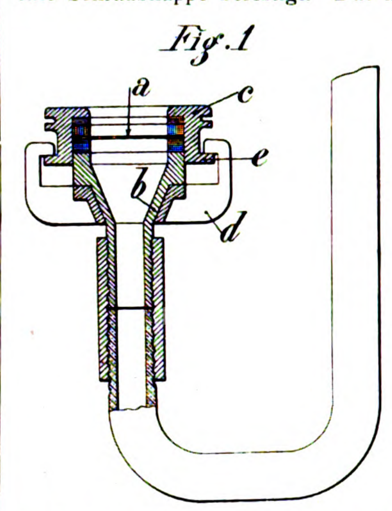
chester. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloselösungen. Für die Herstellung kupferammoniakalischer Zelluloselösungen wird fein verteiltes Kupfer in geeigneten Mengen auf der Faser oder in inniger Berührung mit ihr niedergeschlagen. Diese Mischung wird dann der Einwirkung eines oxydierenden Mittels (Luft), von Ammoniak und Wasser ausgesetzt. Zu der erhaltenen Zelluloselösung können Natronlauge oder andere bekannte Stoffe zugesetzt werden. Es wird z. B. Baumwolle oder chemischer Holzstoff in feiner Verteilung mit einer Kupfersulfatlösung von geeigneter Stärke getränkt. Zu der Mischung wird eine Titansulfatlösung zugesetzt, die fein verteiltes metallisches Kupfer auf der Zellulose niederschlägt. Das Kupfer wird gleichmäßig durch die ganze Zellulosemenge gefällt und diese gleichmäßige Fällung und Verteilung unterstützt die schnelle und gleichmäßige Lösung der Zellulose. Die mit dem Kupferniederschlag versehene Zellulose wird nun nach dem Filtrieren und Waschen durch Behandeln mit Luft und Ammoniaklösung gelöst, oder es wird durch die Mischung von Zellulose, Kupfer und Wasser ein Strom von Luft und Ammoniak geleitet. Das frisch gefällte Kupfer oxydiert und löst sich schnell. Es können so 600 g Zellulose leicht durch 700 g kristallisiertes Kupfersulfat gelöst und 10—12% Zellulose enthaltende Lösungen erhalten werden. Bei dem Luftdurchblasen verdampft ein Teil des Ammoniaks, die dabei eintretende Temperaturerniedrigung erhöht die lösende Kraft der ammoniakalischen Kupferhydratlösung. Das Ammoniak wird in bekannter Weise wiedergewonnen. Statt der Titanlösung können auch andere Reduktionsmittel verwendet werden. S.

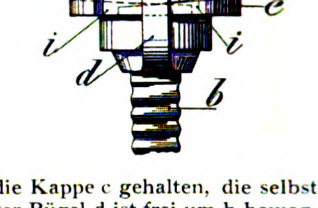
Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent 256169 vom 10. XI. 1911. Claude Marie Sanlaville in Le Couteau, Frankr. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Roßhaar. Der Roßhaarersatz wird durch eine chemische und mechanische Behandlung der Stengel der getrockneten Alfapflanze (stipa tenacissima) oder der entschalten Agaven hergestellt, die dem Material Leichtigkeit, Glanz, Ansehen und vor allen Dingen die Kräuselung des tierischen Haares verleiht. Um die Alfa- oder Agavenstengel in künstliches Roßhaar zu verwandeln, entledigt man sie zunächst ihres Gummis, etwa durch nachfolgende Behandlung: Man bringt in einen Autoklaven 100 kg getrocknete Alfa- oder entschalte Agavenstengel auf ungefähr 1500 l Wasser, welchem man vorher etwa 23 l Aetznatron von 36° Bé. zugesetzt hat. Man läßt dann das Ganze während etwa 6 Stunden kochen, wobei der Druck auf etwa 3 Atmosphären gehalten wird. Nachdem man den Druck nachgelassen hat, entleert man das Bad und spült den Inhalt mit überschüssigem Wasser durch. Nachdem die Fasern von Gummi und Harzen befreit sind, werden sie abgeschleudert und getrocknet. Sie können nunmehr der besonderen Behandlung unterworfen werden, die in erster Linie Gegenstand der Erfindung ist und den Zweck hat, das Material zu kräuseln und ihm Weichheit und Elastizität der natürlichen Fasern zu verleihen. Man taucht die geschleuderten und getrockneten Fasern in ein kaltes Aetznatronbad von 18° Bé. Die Dauer des Eintauchens beträgt im allgemeinen etwa $1^1/_2$ Stunde, worauf die Fasern aus dem Bade genommen und sofort wieder zentrifugiert werden, um beinahe das ganze Bad zwecks Wiederbenutzung zurückzugewinnen. Schließlich werden sie einem der nachfolgend angegebenen Verfahren unterworfen, je nachdem man ein gekräuseltes, künstliches Roßhaar von natürlicher Farbe oder ein gebleichtes, gekräuseltes, künstliches Roßhaar erhalten will. Im ersteren Falle taucht man während $^1/_2$ Stunde die Fasern in ein angesäuertes Bad, welches auf 100 l etwa 1 l Schwefelsäure enthält. Dann spült man kräftig mit überschüssigem Wasser durch, um jede Spur der Säure zu entfernen, und schleudert die Masse ab. Im zweiten Falle werden die Fasern ungefähr 8 Stunden in ein Bad eingetaucht, welches auf 100 l Wasser 600 g Chlorkalk enthält. Man rührt von Zeit zu Zeit auf, um zu verhindern, daß der Chlorkalk sich am Boden des Behälters absetzt, spült hierauf und behandelt die Masse mit angesäuertem Wasser, worauf man, wie vorher angegeben, mit überschüssigem Wasser wäscht und hierauf zentrifugiert. S.

Britisches Patent 25534 vom Jahre 1911. Ed. Knecht, Dr. A. Perl und Peter Spence and Sons Ltd. in Manchester. Verbesserung an metallisierten Textilstoffen, Fasern, Films und Geweben. Das Verfahren besteht darin, daß in einer Faser, einem Film oder einem Gewebe, die aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung gefällt sind, das aus der Lösung stammende Kupfer niedergeschlagen wird. Und zwar geschieht das in der Weise, daß das noch Kupfer enthaltende Gebilde mit einem reduzierenden Mittel behandelt wird. Das kupferige Aussehen wird entweder unverändert gelassen oder das abgeschiedene Kupfer wird dazu benutzt, weiteres Kupfer oder ein anderes Metall oder ein Gemisch von Metallen darauf niederzuschlagen. Als reduzierendes Mittel wird vorzugsweise Titansesquioxydsulfat angewendet, die Zelluloselösung wird hergestellt durch Einwirkung von Ammoniaklösung und einem oxydierenden Mittel, z. B. Luft auf Zellulose und fein verteiltes, innig mit der Zellulose vermischtes Kupfer. Die aus der Zelluloselösung geformten Gebilde werden vor der Entfernung des Kupfers mit einer angesäuerten Titansulfatlösung behandelt, z. B. solcher vom spez. Gew. 1, 3, die ungefähr 10—15 Proz. $Ti_2(SO_4)_3$ und etwa 8—10 Proz. freie Schwefelsäure enthält. Das Kupfer wird in und auf der Faser niedergeschlagen. Wird Alkali als Fällmittel verwendet, so wird das gefällte Gebilde vor der Behandlung mit der Titanlösung durch Waschen von Alkali befreit. Will man Fäden mit weniger Kupfer herstellen, so wird ein Teil des Kupfers vor der Reduktion elektrochemisch oder in anderer Weise z. B. durch Säure entfernt. Die Fäden enthalten nach der Reduktion das Kupfer in ihren innersten Teilen und das Metall ist durch eine Zelluloseschicht vor atmosphärischen und anderen Einflüssen geschützt. Sie können mit einem Ueberzug aus Gold, Silber oder anderem Metall versehen werden. Die Titanlösung kann auch zugleich als Fällmittel dienen. Das Verfahren kann in sinngemäßer Abänderung auch zur örtlichen Verzierung von Stoffen verwendet werden. Der Glanz der metallisierten Fäden kann durch Druck oder Reiben vermehrt werden. Statt des Titans können andere Reduktionsmittel zur Anwendung gelangen. S.

*Französisches Patent Nr. 16058, Zusatz zum französischen Patent Nr. 436556. Antoine Boisson. Vorrichtung zur Herstellung glänzender Fäden aus Zelluloselösungen. Bei der Einrichtung des Hauptpatentes (vgl. Kunststoffe 2. Jahrgang, S. 213) ist die die Fäden bildende, gelochte Scheibe an dem Ende der Zuführungsröhre für die Zelluloselösung angeordnet und durch eine Schraubkappe befestigt. Das hat verschiedene Nachteile, da die Verschraubung dauernd in das Fällbad eintaucht. Nach der vorliegenden Erfindung fällt die Verschraubung weg, die Befestigung der Spinnscheibe geschieht hier durch einen Bügel, der auf einer ansteigenden Fläche gleitet. In Figur 1 ist die Einrichtung im Schnitt, in Figur 2 in Ansicht dargestellt. Die Spinnscheibe a wird am Ende der Zuführungsröhre b durch die Kappe c gehalten, die selbst durch den Bügel d festgehalten wird. Der Bügel d ist frei um b beweglich, er wird durch die Schlitze i eingeführt und auf den ansteigenden Flächen e verschoben. Dadurch hält er c und damit a auf dem Rohr b fest. Das Schließen und Oeffnen der Spinnvorrichtung kann so einfach und schnell erfolgen. S.





Französisches Patent Nr. 447068. Alfred Bloch. Herstellung von Zellulosewatte (künstlicher Baumwolle). Die zu verarbeitende Zellulose wird in einem schwach alkalischen Bade von Fettstoffen befreit, stark ausgedrückt und mit einer Chlorkalklösung von 2,5 g im Liter gebleicht. Man nimmt sie dann durch ein schwaches Natrium- und Kaliumkarbonatbad. Ein schnell bleichend wirkendes Bad besteht z. B. aus 10 kg Chlorkalk, 6 kg Aluminiumsulfat, 2—3 kg Magnesiumsulfat, 200 l Wasser. Die Zellulose wird dann sorgfältig gewaschen und abgeschleudert. Sie wird dann in Schweizerscher Lösung gelöst und unter Druck filtriert. Die Abflußöffnung des Filters befindet sich über dem Einsatz einer Zentrifuge, wie sie in dem belgischen Patent vom 18. VIII. 1911 von Bloch beschrieben ist. Ist die erhaltene Baumwolle runzlig, so setzt man auf 1 l Lösung 1 g Rizinusöl hinzu. In den Fälltrog der Zentrifuge gibt man eine große Menge Wasser und zur Unterstützung der Fällung einen Zusatz von Schwefelsäure. Um den Fälltrog bringt man eine Art Carde an, deren Spitzen die Baumwolle zurückhalten und verhindern, daß unvollkommen gefällte Fäden sich verkleben. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 255129 vom 13. III. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Butadienkautschuk, seinen Homologen und Analogen. Im Patent 254672 wurde gezeigt, daß die Polymerisation von Isopren zu Kautschuk besonders günstig verläuft, wenn man sie in Gegenwart viskoser Flüssigkeiten ausführt. Es wurde nun weiterhin gefunden, daß in letzterem Verfahren sich das Isopren durch Erythren sowie dessen sonstige Homologen und Analogen und ebenso durch Gemische von Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe ersetzen läßt. Durch Schütteln oder Rühren bringt man die erwähnten Kohlenwasserstoffe in den viskosen Flüssigkeiten zur Emulsion, und es entstehen dann bei der Polymerisation zunächst latexähnliche Flüssigkeiten, die nach kürzerer oder längerer Zeit die Kautschuksubstanz, in der Regel in schwammiger Form, ausscheiden. Beispiel 1: 200 Teile Blutserum, verdünnt mit 300 Teilen Wasser, werden mit 200 Teilen verflüssigten Erythrens in ein Gefäß eingeschlossen und sodann längere Zeit bei Brutschranktemperatur geschüttelt. Es entsteht zunächst eine latexartige Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich der Kautschuk in Form einer konsistenten, nicht klebrigen Masse abscheidet. Beispiel 2: Eine Lösung von 10 Teilen Eiweiß in 500 Teilen Wasser wird mit 200 Teilen verflüssigten Erythrens, 100 Teilen Isoprens und

100 Teilen β-γ-Dimethylerythrens in ein Gefäß eingeschlossen und sodann einige Wochen bei 60° geschüttelt. Es entsteht eine Masse, die an koagulierten Latex erinnert. Durch Wasserdampf wird die Masse von Resten unveränderter Butadiene befreit. Es resultiert eine sehr brauchbare Kautschukmischung. Beispiel 3: Ersetzt man im Beispiel 2 die Eiweißlösung durch 500 Teile Kuhmilch und arbeitet sonst in völlig analoger Weise, so gelangt man gleichfalls zu einem sehr wertvollen Kautschukgemisch. K.

D. R-Patent Nr. 255679 vom 1. IV. 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Zusatz zum Patent 250690. In den französischen Patenten 418544, 419316 und 422955 sind Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk beschrieben, welche darin bestehen, daß man Isopren, Erythren oder ähnlich konstituierte Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung in Kautschuk bzw. dem Kautschuk nahestehende Substanzen überführt. Es wurde nun gefunden, daß man bei diesen Verfahren vorteilhaft Mischungen der in den obengenannten Patenten erwähnten Ausgangsmaterialien verwenden kann. Die Verwendung von solchen Mischungen hat den Vorteil, daß man direkt homogene kautschukartige Massen erhält, was durch nachträgliches Mischen der verschiedenen Arten dieser kautschukähnlichen Produkte nicht möglich ist. Beispiel: Eine Mischung von 100 Teilen Isopren und 100 Teilen abgekühlten Erythren wird im Autoklaven 480 Stunden auf 120° erhitzt. Es hat sich dann eine sehr zähe elatische Masse gebildet, die durch Durchleiten von Wasserdampf in eine dem natürlichen Kautschuk nahestehende Substanz übergeht. K.

D. R.-Patent Nr. 255680 vom 8. VIII. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Es ist bekannt, daß man dem vulkanisierten Kautschuk nahestehende Produkte dadurch erhalten hann, daß man die durch Polymerisation von Erythren, seinen Homologen und Analogen oder Gemischen derselben erhältlichen kautschukähnlichen Massen den für die Vulkanisierung des Kautschuks verwendbaren Verfahren unterwirft. Es wurde nun gefunden, daß sich das gemäß dem Verfahren des Patentes 250920, Kl. 39, erhältliche Einwirkungsprodukt von basischen Agenzien auf das von Kondakow im Journal f. praktische Chemie 64, S. 109/110, beschriebene Polymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylbutadiens ebenfalls in vorzüglicher Weise vulkanisieren läßt. Diese Tatsache war durchaus überraschend, da das Kondakowsche Produkt selbst für diesen Zweck wenig geeignet ist. Beispiel: 20 Teile des nach dem Verfahren des Patentes 250920 erhältlichen Produktes werden mit 2 Teilen Schwefel auf der Walze gut durcheinandergearbeitet. Darauf wird die so erhaltene Masse noch etwa 1 Stunde auf 135° erhitzt. Man erhält so eine elastische Platte von guter Festigkeit. Es können auch alle anderen für die Vulkanisierung des Kautschuks verwendbaren Methoden benutzt werden. K.

D. R.-Patent Nr. 255703 vom 4. IV. 1911. Rubber Substitute (1910) Limited in London. Verfahren zur Herstellung eines Gummiersatzes aus Oelen und Chlorschwefel unter Mitwirkung geeigneter Harze und Neutralisationsmittel. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man zunächst Zellulose, z. B. Baumwolle, in einer Fettsäure, vorzugsweise Buttersäure, einweicht, diese eingeweichte Zellulose in ein Oel tierischen oder pflanzlichen Ursprungs einträgt und sodann mit Schwefelchlorür behandelt. Die sich bildenden Säuren werden durch geeignete Neutralisationsmittel abgestumpft. Um der Masse die nötige Zähigkeit und Elastizität zu verleihen, setzt man dem Oele Elemiharz zu. Wie eingehende Versuche ergeben haben, ist dieses Harz besonders gut geeignet, um dem fertigen Produkt große Weichheit, Zähigkeit und Geschmeidigkeit zu verleihen. Das Verfahren wird im einzelnen folgendermaßen durchgeführt: Zellulose, z. B. Baumwolle, wird in Buttersäure längere Zeit eingeweicht. Sodann wird die Zellulose aus der Buttersäure genommen und beispielsweise in einer Menge von 226 g in ein geeignetes Oel, z. B. Baumwollsamenöl, eingetragen, in welchem man vorher Elemigummi, und zwar in einer Menge von 0,68 kg auf 73.6 l Oel unter gelindem Erwärmen gelöst hat. Der so erhaltenen Mischung wird der dritte Teil einer Lösung von 11,07 l Paraffinöl zugesetzt. Innerhalb 8 bis 12 Stunden geht die Zellulose in Lösung. Die hierbei sich bildenden Säuren werden durch Kalzium- bezw. Magnesiumkarbonat, und zwar bei den oben angeführten Mengenverhältnissen durch 10,87 kg eines dieser Stoffe abgestumpft und in die neutrale Lösung wird der Rest der Schwefelchlorürlösung eingeführt. Nach etwa einer Stunde bildet das Gemenge eine vollständig homogene Masse, die mit Vorteil zum Füllen von Radreifen, zur Herstellung des Kernes von Golfbällen, sowie zum Vergießen in den verschiedensten Formen benutzt werden kann. Es hat sich herausgestellt, daß es vorteilhaft ist, den künstlichen Gummi während des Erstarrungsprozesses in einer verhältnismäßig dünnen Schicht von etwa 2,5 bis 5 cm der atmosphärischen Luft auszusetzen, um auf diese Weise ein möglichst homogenes Produkt zu erzielen. Die Vorzüge, die der neue Gummiersatz gegenüber den bekannten Produkten aufweist, werden dadurch erreicht, daß die Zellulose vor ihrer Behandlung mit Oel und Schwefelchlorür in Buttersäure eingeweicht und der Mischung eine geeignete Menge von gelöstem Elemigummi zugesetzt wird. K.

D. R.-Patent Nr. 256173 vom 1. V. 1912. Alfred E. Petersen in Karlsruhe i. B. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Verbindung von Leder mit vulkanisiertem Gummi. Bisher ist es nicht möglich gewesen, eine wirklich dauerhafte und haltbare Verbindung zwischen Leder und fertig vulkanisiertem Gummi durch Kleben herzustellen. Es gibt keine Gummilösung, deren Adhäsion am Leder und am vulkanisierten Gummi gleich gut ist. Gemäß vorliegender Erfindung wird eine dauernde Klebverbindung in eigenartiger Weise dadurch bewirkt, daß der Klebvorgang gewissermaßen in zwei getrennte, zeitlich nach Belieben geschiedene Arbeitsvorgänge zerlegt wird. Es wird zu diesem Zweck die als Klebstoff dienende Gummimasse in zwei Teile zerlegt. Der eine Teil wird auf den betreffenden hoch geschwefelten Gummikörper an der mit dem Leder zu vereinigenden Stelle in dünner Schicht aufgebracht und dann das Ganze der Vulkanisation unterworfen. Diese aufgetragene Schicht besteht aus gar nicht oder nur so schwach geschwefeltem Gummi, daß beim Erhitzen für sich keine Vulkanisation eintritt. Wird nun der geschwefelte Gummikörper mit der darauf befindlichen Schicht von nicht oder nur schwach geschwefeltem Gummi erhitzt, so dringt der Schwefel aus dem sich vulkanisierenden Grundkörper bis zu einer gewissen Tiefe in die aufgetragene Schicht und schafft eine innige, absolut homogene Verbindung zwischen beiden. Andererseits dringt der Schwefel nicht bis zu der dem vulkanisierten Grundkörper abgewandten Fläche der auf diesen aufgetragenen Gummilage. Diese behält vielmehr, da sie sich selbständig beim Heizen nicht vulkanisieren kann, die gewünschte Affinität zu der als Klebmittel verwandten anderen Teilschicht. Nunmehr kann der zweite Teil des Klebvorganges beginnen, indem man die oben genannte zweite Teilschicht des als Klebmittel dienenden Gummis, am einfachsten in Form einer Lösung, aufträgt. Diese haftet nunmehr fest, sowohl auf dem Leder einerseits, als auch auf dem in oben beschriebener Weise vorbehandelten Gummikörper andererseits. In dem Beispiel der Gummisohle und des Gummiabsatzes könnte dieser zweite Teil des Klebvorganges gegebenenfalls von dem Käufer selbst vorgenommen werden. Für die vor dem Erhitzen auf den hochgeschwefelten Gummikörper aufgebrachte ungeschwefelte oder schwefelarme Gummischicht genügt eine Dicke von 0,1 bis 0,2 mm. K.

Oesterreich. Patent Nr. 56757. Chemische Fabrik Heidenau G. m. b. H. in Heidenau b. Dresden. Verfahren zur Gewinnung plastischer Massen aus Zellulosexanthogenat. Unionspriorität 13. II. 1911. Man läßt die Koagulierung des Zellulosexanthogenats (und zwar in Formen gepreßter) in einem heizbaren Druckgefäß vor sich gehen und zwar unter Aufrechterhaltung eines Druckes, der der Ausdehnung etwa eingeschlossener Gase das Gleichgewicht hält und der höher ist, als die jeweilige Dampfspannung der sich bildenden Gase. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56854. The International Refrigerating Insulator Syndicate Limited in Paisley (Schottland). Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse aus Holzkohle und Papierbrei. Die hierbei zu verwendenden Holzkohlenteilchen werden durch Verkohlen von Holzsägemehl, Dreh-, Bohr- oder Hobelspänen oder dgl. gewonnen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56855. Leonhard Pink in Berlin. Verfahren zur Herstellung von fugenlosem Fußboden- und Wandbelag. Dem Gemisch von Magnesit, Magnesiumchlorid, Phosphorsäure und Füllstoffen wird Oelsäure zugesetzt, um durch rechtzeitige Bildung von Füllkörpern in den Poren der Füllmassen den vorhandenen Ueberschuß von Magnesiumchlorid aus der Masse zu entfernen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56952. Vilibald Seitz in Wrschowitz bei Prag. Verfahren zur Vereinigung von hornartigen Massen, wie Galalith untereinander oder mit Perlmutter. Zur Herstellung der Massen verbindet man die genannten Stoffe vermittelst Klebstoffen unter Verwendung von gegebenenfalls verschiedenfarbigen Zwischenschichten aus Papier oder ähnlichen Stoffen oder aus Zelluloid. K.

Schweizerisches Patent Nr. 55756. (Zusatz zum Patent Nr. 55560. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vukanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Erythren und Isopren erhältliche kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56497 (Zusatz zum Patent Nr. 56497). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Eine Mischung von Erythren, Isopren und β-γ-Dimethylerythren wird nach eventuellem Zusatz eines die Polymerisation befördernden Mittels (1½ Monate auf 80° C) erhitzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56533. Chemische Industrie- und Handelsgesellschaft m. b. H. in Dresden. Verfahren zur Erhöhung der Wetterbeständigkeit von mit Sulfitzellstoffablauge als Bindemittel hergestellten Formstücken. Den Sulfitablaugen werden vor ihrer Verwendung Chromverbindungen und eventuell Aluminiumsulfat zugesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56604. (Arthur George Bloxam in London. Verfahren zur Erzeugung eines Kautschukfermentes. Milchsaft wird in Gegenwart von Wasser der Einwirkung eines aktiven proteolytischen Fermentes in einer alkalischen oder neutralen Lösung unterworfen und nach der Fer-

mentation der Kautschuk durch Fällung ausgeschieden. Die Lösung enthält das Kautschukferment. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56605. Arthur George Bloxam in London. Verfahren zur Herstellung einer dem Kautschuk sehr ähnlichen Substanz. Man unterwirft den Milchsaft von Kautschukpflanzen der Einwirkung eines aktiven proteolytischen Fermentes in einer alkalischen oder neutralen Lösung und setzt flüssigem Goudron von dieser Lösung zu bei einer Temperatur von etwa 45° in Gegenwart einer oxydierenden Substanz (Sauerstoff). K.

Schweizerisches Patent Nr. 56606. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Isopren wird unter Zusatz sehr geringer Mengen Schwefel, als eines die Polymerisation befördernden Mittels vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56746. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus Isopren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56747. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus Isopren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56748. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus β-γ-Dimethylerythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56749. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus β-γ-Dimethylerythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56750. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Erythren und β-γ-Dimethylerythren erhältliche Kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

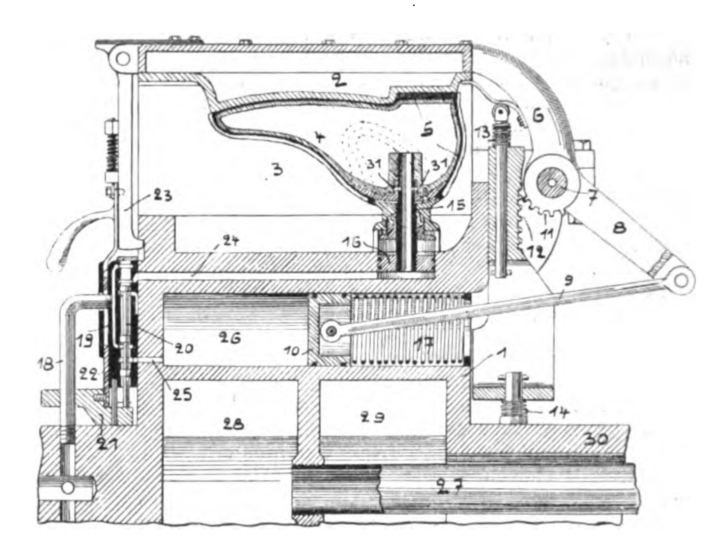
Schweizerisches Patent Nr. 56751. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Erythren und β-γ-Dimethylerythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56754. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Erythren und β-γ-Dimethylanilin erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K

Schweizerisches Patent Nr. 56755. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Erythren, Isopren und β-γ-Dimethylerythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

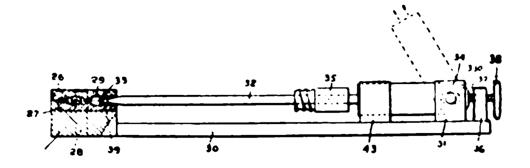
Schweizerisches Patent Nr. 56757. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Isopren und Erythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1032626. Andrew Schulze in Washington (Columbia). Maschine zum Formen und Vulkanisieren von Gummischuhen. Auf einem um eine horizontale Achse drehbaren Träger 1 sind mehrere Formen angeordnet, die aus einem Oberteil 2 und zwei Seitenteilen 3 bestehen und einen Leisten 4 mit dem zu formenden Gummischuh 5 umschließen. Der hohle Oberteil 2 sitzt an einem Arm 6, der um Achse 7 gedreht werden kann, indem der mit ihm verbundene Hebel 8 mittels Zugstange 9 durch den Kolben 10 angetrieben wird. Hierbei greift die Verzahnung 11 in die Zahnstange 12, durch deren Verschiebung die Seitenteile 3 der Form auseinandergeklappt werden. Pufferfedern 13 und 14 bewirken, daß die Formteile beim Schließen der Form ohne harten Schlag aufeinandertreffen. Der Leisten 4 wird von der hohlen Stange 15 eines Kolbens 16 getragen, so daß der Gummischuh 5 gegen den Oberteil 2 gepreßt wird, sobald Druckluft unter den Kolben 16 gelassen wird. Auch der Kolben 10 wird durch Druckluft in der einen Richtung bewegt, während die entgegengesetzte Bewegung durch Feder 17 bewirkt wird. Die Druck-



luft wird durch Rohr 18 in ein Ventilgehäuse 19 geleitet, von wo aus die Verteilung durch ein Ventil 20 erfolgt. Die Steuerung des Ventils 20 besorgt ein verschiebbarer Block 21, der durch einen Nocken in bestimmten Zeiträumen angehoben wird. Hierbei löst er durch einen Schieber 22 einen Sperriegel 23 aus, der beim Schließen der Form den Oberteil 2 am Träger 1 verriegelt. Bei der dargestellten Stellung des Ventils 20 tritt Preßluft durch Kanal 24 unter den Kolben 16, so daß der Leisten 4 angehoben wird, gleichzeitig strömt die Luft durch Kanal 25 in den Zylinder 26 und treibt den Kolben 10 nach außen. Hierdurch wird mittels Stange 9 und Hebel 8 der Arm 6 um Achse 7 gedreht und damit der Oberteil 2 in die Schlußlage gebracht, außerdem aber die Zahnstange 12 verschoben, wodurch die Seitenteile 3 gegeneinander bewegt werden, so daß die Form geschlossen ist. Die Bewegung der Formteile ist derart geregelt. daß zunächst die Seitenteile 3 aufeinandertreffen und dann erst sich der Oberteil 2 aufsetzt. Riegel an den Seitenteilen greifen hierbei in entsprechende Oeffnungen am Oberteil, so daß die Seitenteile fest mit dem Oberteil verbunden sind. Dieser selbst wird durch den Riegel 23 am Träger 1 gesichert. Der zum Heizen der Formen nötige Dampf wird durch Rohr 27 in eine Kammer 28 geleitet und gelangt von dort durch Kanäle in die Zapfen, um welche sich die Formteile drehen und die ebenso wie Achse 7 des Oberteiles 2 durchbohrt sind und mit dem Dampfraum der Formteile in Verbindung stehen. Der Abdampf sammelt sich in Kammer 29 und fließt durch den hohlen Drehzapfen 30 des Trägers 1 ab. Die unter den Kolben 16 geleitete Preßluft strömt in die Kolbenstange 15, durch Bohrungen 31 zwischen den Leisten 4 und den Schuh 5 und preßt diesen, allseitig, abgesehen von der Sohle, die mittels Kolben 16 gegen den Oberteil gedrückt wird, gegen die Formteile. Wird nach einer gewissen Zeit der Block 21 angehoben, dann wird der Riegel 23 gelöst und Ventil 20 derart verschoben, daß die Preßluft aus der Form und dem Zylinder 26 entweichen kann. Die Feder 17 schiebt demgemäß den Kolben 10 zurück, dadurch wird zunächst der Oberteil 2 abgehoben, sodann werden die Seitenteile 3 zur Seite gedreht und die Form ist zur Entnahme des fertigen und Einführung eines rohen Schuhes geöffnet. Nach dem Einbringen wird die Form wieder geschlossen und der Träger 1 um einen von der Anzahl der Formen abhängigen Winkel gedreht, so daß eine neue Form in die oberste Stellung gebracht wird. Die Anordnung ist derart getroffen, daß der Schuh völlig vulkanisiert ist, wenn die Form eine ganze Umdrehung ausgeführt hat, es ist daher ein kontinuierliches Arbeiten möglich. H.

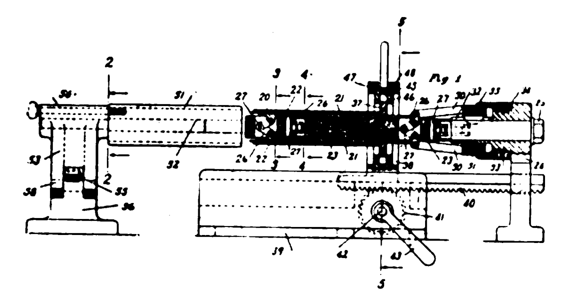
Amerikanisches Patent Nr. 1035616. Jeremiah L. Mahoney in New Haven (Connecticut). Vorrichtung zum Bearbeiten von Wärmflaschen aus Kautschuk. Bei Wärmflaschen aus Kautschuk, welche in Formen vulkanisiert werden, wird der das Innere der Flasche ausfüllende Dorn durch einen am unteren Ende vorgesehenen Schlitz entfernt, welcher nachträglich geschlossen wird. Hierzu dient eine aus den Platten 26 und 27 bestehende Form, die das Ende der Flasche aufnimmt, nachdem der Schlitz



durch ein mit der üblichen Aufhängeöse versehenes Einsatzstück aus Kautschuk verschlossen ist. In dieser Form wird das Einsatzstück einvulkanisiert. Das erforderliche Anpressen des Gegenstandes an die Form wird durch eine Preßstange 32 bewirkt, deren eines Ende in die Aussparung 39, eines in die Flasche durch den Hals eingeführten Querstückes 33 eingreift, während das andere Ende sich gegen eine Druckschraube 37 legt, die mittels Handrad 38 gedreht wird. Die Stange 32 ist zwischen den Stücken 43 geführt und in den Böcken 31 um Stift 34

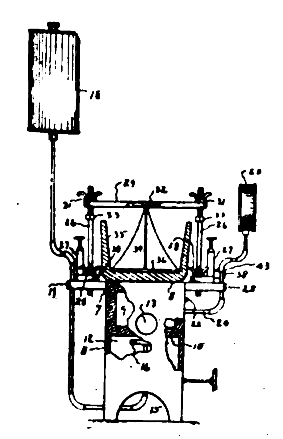
drehbar gelagert, so daß sie zum Aufbringen der Wärmflasche in die gestrichelt angedeutete Lage gebracht werden kann. Das Verschieben der Stange ermöglicht der Schlitz 330. Den Hals der Flasche hält das auf der Stange 32 drehbare und verschiebbare Stück 35. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1037159. William A. Lorenz in Hartford (Connecticut). Vorrichtung zum Aufbringen von Kautschukschläuchen auf Schneiddorne und Entfernen der geschnittenen Ringe. Zum Schneiden von Kautschukringen werden Schläuche auf Dorne aufgezogen, deren Durchmesser größer ist als der innere Durchmesser der Schläuche. Hierbei findet häufig eine ungleichmäßige Dehnung der Schläuche statt, so daß die geschnittenen Ringe verschieden ausfallen. Um diese Uebelstände zu vermeiden, wird der Schlauch 20 auf mehrere, zweckmäßig vier Schienen 21 aufgezogen, die auf Leisten 22 verschiebbar sind und entsprechend der lichten Weite des Schlauches voneinander entfernt sind. Die Leisten 22 sind mit Kniehebeln 26 verbunden, welche mittels Bolzen 27 in einem Dorn 23 gelagert sind, der am Bock 24 festgeschraubt ist. Durch Stangen 30 stehen die Leisten 22 mit Ring 31 in Verbindung, der auf der Lagerhülse 32 verschiebbar, aber gegen Drehen gesichert angeordnet ist. Das Verschieben dieses Ringes 31 erfolgt durch Drehen einer Mutter 33, die auf das Gewinde 34 der Hülse 32 paßt. Beim Verschieben des Ringes 31 werden die Kniehebel 26 gespreizt, so daß der Schlauch 20 gleichmäßig soweit ausgedehnt wird, daß er auf den Schneiddorn 51 aufgeschoben werden kann, welcher an dem Bock 53 auswechselbar befestigt ist. Dies geschieht dadurch, daß die Schienen 21 verschoben werden, indem ein Halter 38, der auf einer Zahnstange 40 sitzt, durch Drehen des Zahnrades 41 mittels Kurbel 43 vorwärts bewegt wird. In dem Halter ist



ein Ring 47 drehbar angeordnet, dessen Backen 46 die Enden 37 der Schienen 21 umfassen. Die Backen sind an zwei gegenüberliegenden Teilen derart ausgeschnitten, daß die Enden 37 hindurchtreten können. Beim Aufschieben des Schlauches ist der Ring 47 so eingestellt, daß er alle vier Schienen faßt, vor der nunmehr folgenden Rückwärtsbewegung dreht man ihn jedoch soweit, daß zwei Schienen 21 durch die Ausschnitte hindurchgehen und daher nicht mitgenommen werden, sondern auf dem Dorn 51 zurückbleiben. Ist der Halter 38 in seine Anfangsstellung zurückgekehrt, so wird der Ring 47 wiederum gedreht, bis er die beiden vorher gefaßten Enden 37 freigibt. Hierauf schiebt man den Halter nochmals bis zum Dorn 51 und entfernt nach entsprechender Einstellung des Ringes 47 die beiden anderen Schienen 21 vom Dorn 51, so daß der Schlauch 20 nunmehr auf diesem Dorn festsitzt. Der Bock 53 ist um Bolzen 58 drehbar gelagert, er kann daher zur Seite geschwenkt werden, worauf der Dorn 51 mit dem Schlauch abgenommen werden kann. Die Einrichtung dient ebenfalls zur Entfernung der geschnittenen Ringe vom Dorn. Hierzu wird der Dorn wieder am Bock 53 befestigt, zwei Schienen 21 werden zwischen Dorn und Kautschuk geschoben, was dadurch erleichtert wird, daß die Schienen vorn angeschärft und auf der Unterseite passend ausgedreht sind, sodann schiebt man die beiden anderen Schienen ein und zieht mit den vier Schienen sämtliche Ringe gleichzeitig vom Dorn ab. Durch Drehen der Mutter 33 werden endlich die Kniehebel 26 eingeknickt, worauf die Ringe ohne weiteres abgenommen werden können. H.

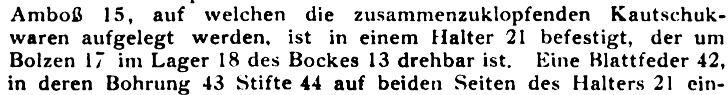
Amerikanisches Patent Nr. 1038519. Ansel M. Baugh in Omaha (Nebraska). Dampf-Vulkanisiervorrichtung. Die Vorrichtung besteht aus einem eisernen Gestell 7 mit ebener Arbeitsfläche. In zweckmäßiger Ausführung ist der Heizraum und



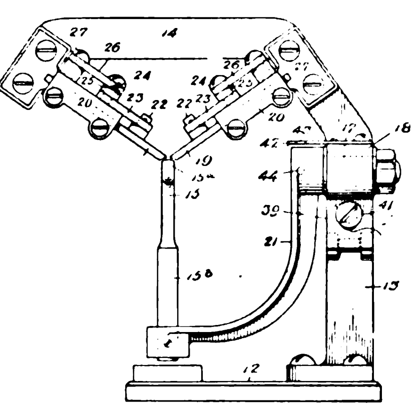
Gasolinbrenner 16 angeordnet, dem der Brennstoff vom Behälter 18 zugeführt wird. An den Enden des gewölbten Kesselbodens 10 sind Abzugsöffnungen 13 vorgesehen, die Frischluft strömt durch Aussparungen 15 in den Heizraum. An zwei seitlichen Ansätzen 19 und 25 sind Schrauben 66 befestigt, welche mittels der Flügelmuttern 28 drehbare Schraubzwingen 27 und mittels ähnlicher Muttern 31 eine Preßplatte 29 halten. Die Schrauben der Zwingen 27 tragen bewegliche Druckplatten 43 mit Holzscheiben 38, während die Preßplatte 29 mittels eines Druckstückes 34 den zu vulkanisierenden Gegenstand 35 gegen die geheizte Fläche 8 preßt. Den Druck im Kessel zeigt das Manometer 23 an. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1040737. James A. Murray in New Haven (Connecticut). Vorrichtung zum Formen von Druckbällen aus Kautschuk. Die Vorrichtung besteht aus zwei Formteilen 2 und 5, deren Trennfuge quer durch den Druckball verläuft. Der Hohlraum des Balles wird durch einen Kern 7 gebildet, über dessen Zapfen 8 und 9 zwei Stücke 10 und 11 aus unvulkanisierter Kautschukmasse geschoben werden. Schließt man nunmehr die Form, so wird die Kautschukmasse in den Formhohlraum gepreßt, welchen sie völlig anfüllt. Nach dem Vulkanisieren wird der Kern aus dem noch warmen Druckball entfernt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1041201. Charles L. Turner in Wilmington (Massachusetts). Kautschukklopfmaschine. Der Amboß 15, auf welchen die zusammenzuklopfenden Kautschukwaren aufgelegt werden, ist in einem Halter 21 befestigt, der um Bolzen 17 im Lager 18 des Bockes 13 drehbar ist. Eine Blattfeder 42, in deren Bohrung 43 Stifte 44 auf beiden Seiten des Halters 21 ein-



greifen, hält den Halter in den wagerechten Lagen fest. An dem Arm 14 des Bockes 13 sind zwei Führungen 20 vorgesehen, in denen sich die Hämmer 19 mit großer Geschwindigkeit (1600 mal in der Minute) hin und her bewegen. Der Antrieb der Hämmer erfolgt mittels einer durch einen Kurbeltrieb hin und her verschobenen Traverse, durch deren Enden 25 die Zapfen 24 der Kniehebelpaare 23, 26 hindurchgeführt sind, während die Zapfen 22 der



Teile 23 an den Hämmern 19 und die Zapfen 27 der Teile 26 an den Führungen 20 befestigt sind. Der zu bearbeitende Gegenstand, z. B. ein aus zwei Platten bestehender Sauger, wird auf den Kopf 15a des Ambosses 15 aufgelegt und während der Arbeit der Hämmer 19 verschoben, so daß die ganze Naht zugedrückt wird. Der Amboß kann hierbei in verschiedene Lagen gedreht werden. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Zelluloid und Zelluloidwaren. (Bericht der Handelskammer Berlin-Potsdam für 1912.) Die Zelluloidbranche hat sich im Vergleich mit dem vergangenen Jahre erheblich gebessert. Der Verbrauch ist außerordentlich gestiegen, so daß Rohware für einzelne Artikel nicht in genügender Menge zu haben war. Alle Rohstofffabriken immer auf viele Monate hinaus durch Aufträge voll besetzt, und die beschränkte Zahl der Rohstoffabriken im Inland und Ausland mußte viel Ordres ablehnen. Weiter steigende Dividenden dürften das Resultat dieses Jahres sein. Auch der Export der Rohware hat sich gesteigert, und die Befürchtungen, welche man im letzten Jahre für den japanischen Markt hatte, sind noch nicht merkbar in die Erscheinung getreten; die Ausfuhr dorthin ist nur ganz wenig zurückgegangen. Die größte Ausfuhr ging nach Oesterreich-Ungarn. Auch in diesem Land ist jetzt mit Unterstützung der Regierung eine Rohstoffabrik in Betrieb gesetzt worden, welche immerhin die Ausfuhr dorthin etwas einschränken wird. Nachgelassen hat der Export nach Rußland, weil dort eine wirtschaftliche Krisis eingetreten ist, die aus dem tiefen Rußland kommend den Industriebezirk in Polen in starke Mitleidenschaft gezogen hat. Die Verhältnisse sind dort recht ungesund, die Kredite sind länger und länger geworden und haben zu großen Zahlungseinstellungen geführt. Die Preise des Rohstoffes haben sich seit einigen Jahren ungefähr auf gleicher Höhe gehalten.

In Zelluloidwaren kommt für unsern Bezirk nach wie vor in erster Reihe die Haarschmuckbranche in Frage. Obgleich trotz aller Voraussagen die Mode für große Kämme immer noch nicht günstig ist, ist der Verbrauch in kleineren Artikeln bedeutend gestiegen, so daß alle Fabriken das ganze Jahr hindurch, wenn auch nicht stets zu lohnenden Preisen, voll beschäftigt waren. In der Schirmgriff- und Stockbranche ist eine erfreuliche Besserung eingetreten, der Zelluloidgriff ist dank den hübschen Imitationen von Hornarten, Schildpatt, Elfenbein und Steinarten wieder in der Mode. Die schönen Neuheiten, welche man in guten Qualitäten auf den Markt brachte, haben zu großen Erfolgen geführt, so daß hier alle

Fabriken lohnende und gute Orders hatten. Im Berichtsjahre hat man in Berlin begonnen, große Mäntelknöpfe in Hornimitationen herzustellen. Nach diesem Artikel war starke Nachfrage, und die wenigen Spezialfabriken waren das ganze Jahr hindurch nicht imstande, alle vorhandenen Aufträge auszuführen. Die Bijouteriebranche ist hauptsächlich auf den Export angewiesen und leidet schon seit Jahren unter den ungünstigen Handelsverträgen und Zollverhältnissen. Ganze Länder sind dadurch vollständig verschlossen, welche früher zu den größten Abnehmern gezählt werden konnten. Die Arbeiterverhältnisse waren auch im Berichtsjahre wieder ruhig und geregelt. Da auch am Jahresschluß ein Abflauen der Aufträge nicht bemerkbar ist, so glaubt man auch für das nächste Jahr auf gute und lohnende Beschäftigung in der Zelluloid- und Zelluloidwarenbranche rechnen zu können.

Vereinigte Glanzstoffabriken in Elberfeld. Die Aktien dieser Gesellschaft sind im Laufe des Januar von 565 bis 658,75 pCt. gestiegen, offenbar im Zusammenhang mit der erst Ende letzter Woche bekanntgewordenen Tatsache, daß die Prozeßstreitigkeiten, die zwischen der Gesellschaft und den Vereinigten Kunstseidefabriken geschwebt haben, durch einen Vergleich erledigt worden sind. Dieser Vergleich ist insofern für die Vereinigten Glanzstoffabriken vorteilhaft, als die Prozesse der Kunstseidefabrik gegen die Gültigkeit der Viskosepatente der Glanzstoffabriken zurückgezogen worden sind, und der Kunstseidefabrik das Recht zuerkannt wurde, gegen eine Lizenzgebühr Kunstseide nach den Viskosepatenten herzustellen. Ferner werden sich die Glanzstoffabriken insofern an der Wiederaufrichtung der Kunstseidefabriken beteiligen, als sie sich bereit erklärt haben, denjenigen Teil der nach der Sanierung von der Kunstseidefabrik auszugebenden 3 Mill. Mk. neuen Aktien zu übernehmen, der von deren Aktionären nicht bezogen worden ist. — Wird so durch den Vergleich mit der Kunstseidefabrik für die Vereinigten Glanzstoffabriken eine sichere und in mancher Hinsicht vorteilhafte Rechtslage geschaffen, so hat doch die Börse in einer Hinsicht an die Einigung mit der Kunstseidefabrik Hoffnungen geknüpft, die in den tatsächlichen Verhältnissen nicht begründet sind. An der Börse wurde nämlich davon gesprochen, daß im Hinblick auf die von der Kunstseidefabrik angestrengten Prozesse seitens der Glanzstoffabriken Sonderrückstellungen in Höhe von 4 Mill. gemacht worden wären, die nun durch die Beilegung der Prozesse frei geworden seien, und diese Börsengerüchte sind auch in die Presse übergegangen. — Ein Studium der Geschäftsberichte der Gesellschaft zeigt aber, daß die Annahme der Börse falsch ist. Die Sonderrücklage von 4 Mill. M. ist von der Gesellschaft bereits seit dem Jahre 1902 oder 1903 angesammelt worden, und sie hatte ihre jetzige Höhe von 4 Mill. Mk. bereits erreicht, als im Jahre 1911 die Viskose-Patente gleichzeitig mit den Donnersmarckschen Kunstseide- und Azetatwerken in Sydowsaue bei Stettin erworben wurden. Für das Jahr 1911, in dem dieser Erwerb stattgefunden hatte, ist eine Dotierung der Sonderrücklage gerade nicht mehr vorgenommen worden. Es handelt sich also bei den 4 Mill. Mk. nicht um eine Prozeßreserve, sondern um eine allgemeine Rücklage, und infolgedessen kann von einem „Freiwerden" dieser Reserve nicht gesprochen werden. Entstanden ist die falsche Version offenbar durch mißverstandene Berichte über einen Vorgang in der letzten Generalversammlung. Damals hatte Rechtsanwalt Glatzel beantragt, mit Rücksicht auf die noch schwebenden Prozesse von dem Reingewinn des Jahres 1911 1 Mill. Mk. den Reserven zuzuführen. Der Vorsitzende hatte darauf erklärt, daß in der Bilanz bereits eine Sonderrücklage von 4 Mill. Mk. eingestellt sei, die für alle Eventualitäten völlig ausreiche. — An diese Aeusserung hat man sich an der Börse offenbar erinnert, und irrtümlich geglaubt, daß es sich bei der allgemeinen Sonderrücklage um eine Prozeßrücklage für die Viskose-Patente gehandelt habe. (B. Tagbl.)

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G., Frankfurt a. M.-Kelsterbach. Angesichts der angekündigten Sanierung der Gesellschaft erscheint ein kurzer Rückblick auf die bisherige Geschichte des Unternehmens angezeigt. Errichtet wurde die Gesellschaft im Jahre 1900 behufs Vereinigung der Chardonnet-Seidenfabrik Spreitenbach und der Lehner Kunstseidefabrik Glattbrugg, sowie zur Durchführung des Baues der von dem Glattbrugger Werk in Angriff genommenen deutschen Fabrik in Bobingen bei Augsburg. Das ursprünglich auf Mk. 2½ Mill. bemessene Aktienkapital wurde im Jahre 1903 auf Mk. 3 Mill., 1905 auf Mk. 3½ Mill. und 1906 auf seinen heutigen Stand von Mk. 3,65 Mill. erhöht. Mit diesen Kapitalserhöhungen war im Jahre 1903 der Ankauf der Süddeutschen Waggonfabrik Kelsterbach verbunden, wohin die Gesellschaft ihren Hauptbetrieb verlegte, während der Betrieb in Glattbrugg vor mehreren Jahren und in Bobingen vor kurzem eingestellt wurde. Im Jahre 1905 wurde die Errichtung einer Kunstseidefabrik in Italien beschlossen und im Jahre 1906 erwarb die Gesellschaft das gesamte Vermögen der Akt.-Ges. für Kunstlederfabrikation in Mannheim. In den ersten Jahren arbeitete die Gesellschaft mit großem Erfolge. Nachdem für 1900 eine Dividende von 5 Proz. verteilt worden war, erhöhte sich das Aktienerträgnis in 1901 auf 8 Proz., 1902 auf 9, 1903 auf 15 Proz., und in 1904 und 1905 erreichte es seinen Höhepunkt mit je 35 Proz. Inzwischen waren im Jahre 1902 die Aktien zum Kurse von 125 Proz. durch die Darmstädter Bank an der Frankfurter Börse eingeführt worden. Der Kurs hatte sich Ende 1905 auf 515 Proz. erhöht. Dann aber setzte der Niedergang ein. Anfangs vollzog er sich langsam, da für 1906 noch 20 Proz. und für 1907 15 Proz. Dividende verteilt werden konnten. Für 1908 aber ging das Aktienerträgnis weiter auf 10 und für 1909 auf 8 Proz. zurück und seitdem sind die Aktien überhaupt dividendelos geblieben. Dabei ergab sich für 1910 ein Verlust von Mk. 1454385 und für 1911 ein neuer Verlust von Mk. 791804, wodurch die in den guten Jahren angesammelten Reserven bis auf einen Rest von Mk. 234500 aufgezehrt wurden. Der scharfe Niedergang des Unternehmens hatte seine Ursache hauptsächlich darin, daß andere Kunstseidefabriken aufkamen, die nach rationellerem Verfahren arbeiteten. Zunächst suchte die Gesellschaft Ersatz in anderen Artikeln. Es wurden neue Produkte aufgenommen und zwar neben Kunstleder noch Radiumseide und künstliches Roßhaar. Ferner wurden Versuche mit Patenten für Farbenphotographie gemacht. Diese Versuche waren zum Teil sehr kostspielig, ihr Erfolg stand offenbar nicht in richtigem Verhältnis zu den investierten Mitteln und Kosten. Jedenfalls gelang es nicht, die Gesellschaft auf eine breitere Fabrikationsbasis zu stellen und sie von der Entwicklung des Geschäfts in dem Hauptartikel, der Kunstseide, unabhängig zu machen. In diesem Hauptartikel aber gestaltete sich die Geschäftslage für das Unternehmen in den letzten Jahren dauernd unerfreulich. Hauptsächlich trug daran wohl die Schuld der hohe Preis für Spiritus, der der Gesellschaft die Konkurrenzfähigkeit in außerordentlichem Maße erschwerte, sowie die Praxis der Spirituszentrale, bei der sie nicht einmal im voraus den von ihr anzulegenden Spirituspreis kannte. Das setzte sie auch in Nachteil gegenüber der ausländischen Konkurrenz, die mit wesentlich niedrigeren Spirituspreisen rechnen und deshalb trotz des Zolles ihre Ware auf den deutschen Markt werfen konnte. Weit stärker war aber offenbar die Konkurrenz, die ihr durch die deutschen Viskose-Fabriken erwuchs, sodaß sie sich entschloß, das Chardonnet-Verfahren zu verlassen und ebenfalls zum Viskose-Verfahren überzugehen, um sich vom Spiritus vollständig unabhängig zu machen. Daraus ergaben sich für sie aber nicht nur sehr kostspielige Neuinvestierungen und Umänderungen, sondern daneben auch Prozesse, die zum Teil nicht zu Gunsten der Gesellschaft ausgegangen sind und ihre Tätigkeit nach dem neuen Verfahren stark hemmten. Die Gesellschaft ließ sich nun ein eigenes Verfahren patentieren, das sie unter dem Namen „Lunaseide" auf den Markt brachte und von dem sie gute Erfolge erhoffte, wobei allerdings die Qualität mancher Konkurrenzprodukte bisher nicht voll erreicht zu sein scheint, so daß sie erst mit der Zeit ein vollwertiges Fabrikat hätte liefern können. Unter diesen Umständen hat die Gesellschaft, nachdem kurz zuvor ein Direktionswechsel stattgefunden hat, sich jetzt auf die bereits skizzierte Kombination mit den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld eingelassen, die bekanntlich das Henckel-Donnersmarcksche Viskose-Patent erworben haben. Dabei wird eine tiefgreifende Sanierung der Gesellschaft verbunden, durch Zusammenlegung der Aktien von 5 zu 2. Das ergibt für die Gesellschaft einen Buchgewinn von Mk. 2,19 Mill., der nach Beseitigung der Unterbilanz die Abschreibungen der Chardonnet-Einrichtungen, sowie sonstige Absetzungen ermöglichen wird. Wieweit auch auf die Warenbestände, die sich Ende 1911 auf Mk. 1,57 Mill. beliefen, Absetzungen erforderlich sein werden, läßt sich nicht erkennen. Durch die beabsichtigte Wiedererhöhung des Aktienkapitals auf Mk. 3 Mill. fließen der Gesellschaft Mk. 1,54 Mill. neue Mittel zu, die hauptsächlich wohl zur Abstoßung des ihr vor mehreren Jahren von dem ihr nahestehenden Bankenkonsortium gewährten festen Vorschuß von Mk. 1½ Mill. verwandt werden. Als ein gutes Zeichen darf angesehen werden, daß die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken sich anscheinend dauernd an dem Unternehmen zu beteiligen beabsichtigen, da sie sich bereit erklärt haben, die von den alten Aktionären etwa nicht bezogenen jungen Aktien zu Pari zu übernehmen. Andererseits aber wird damit zu rechnen sein, daß die der Gesellschaft zuzuführenden neuen Mittel nicht ausreichen werden, um sie von ihren Bankverbindungen unabhängig zu machen, vielmehr wird sie, wie bereits erwähnt, auch weiterhin auf Bankkredit angewiesen sein. Dies umso mehr, als auch für die völlige Betriebs-Umgestaltung, nachdem sie im Jahre 1912 schon größere Mittel beansprucht hat, noch weiteres Geld erforderlich sein wird. Vielleicht hätte man unter diesen Umständen besser daran getan, mit der Kapitalserhöhung noch über die jetzt vorgesehenen Mk. 3 Mill. hinauszugehen, um die Gesellschaft in ihren Betriebsmitteln nicht zu knapp werden zu lassen. Die zeitliche Begrenzung des Lizenz-Abkommens mit der Elberfelder Gesellschaft soll sich äußerem Vernehmen nach damit erklären, daß die Hauptpatente der Elberfelder Gesellschaft nur noch eine Reihe von Jahren laufen und nach ihrem Ablauf den Vereinigten Kunstseidefabriken die Fabrikation nach dem Elberfelder Verfahren auch ohne Lizenz-Abgabe freistehen wird.

(Frankf. Ztg.)

Technische Notizen.

Wasserdämpfe in den Trockenhäusern der Linoleumfabriken. Wie bestimmt verlautet, haben die Deutschen Linoleumwerke Hansa in Delmenhorst in ihrer neuerbauten und recht umfangreichen Anlage zur Herstellung einfarbigen Linoleums eine eigenartige Einrichtung getroffen, um zu verhüten, daß sich beim Hängen die Linoleumbahn verzieht und infolgedessen beim späteren Verlegen der Ware Schwierigkeiten entstehen. Das Trockenhaus ist in sechs Trockenkammern geteilt, deren jede zwei Gänge enthält, so daß also darin immer zwei Linoleumbahnen nebeneinander hängen. Zwischen den über 15 m hohen eisernen Traggerüsten dieser Gänge ist längs des ganzen Trockenhauses eine Vertiefung ausgemauert, die während



des Trockenprozesses ständig mit Wasser gefüllt gehalten wird. Man will also vermeiden, daß der Sättigungsgrad der warmen Luft unter eine gewisse Grenze sinkt, indem durch das stetig verdampfende Wasser Ersatz für die mit der angewärmten Luft entweichende Feuchtigkeit geschaffen wird; ob damit aber das angestrebte Ziel wirklich erreicht wird, mag dahingestellt bleiben. Wie praktisch ermittelt wurde, ist es sehr leicht möglich, daß beim Heizen der Trokkenkammern auf eine Temperatur von 40° die relative Feuchtigkeit unter 30% sinkt und der Linoleumbahn daher eine nicht unbedeutende Wassermenge entzogen wird. Nimmt man nämlich ein Stück ganz frisch erzeugtes Linoleum, schmilzt es in eine längere Glasröhre ein und erhitzt es mäßig, so entweichen Wasserdämpfe, die sich an einem kälteren Teil kondensieren; nach kurzer Zeit nimmt man aber wahr, wie vom Linoleum die Feuchtigkeit wieder verschluckt wird. Diesen Beobachtungen nach könnte man annehmen, es würden mit der Ware in den Trockenhäusern ähnliche Vorgänge stattfinden, die einen ungünstigen Einfluß ausüben, welch letzterer hintangehalten wird, wenn die Luft möglichst mit Wasserdampf gesättigt ist. Sieht man sich nun in der zur Verfügung stehenden Literatur um, inwieweit der soeben mitgeteilten Idee eine Neuheit innewohnt, so macht man die überraschende Entdeckung, daß sie schon auf ein ziemlich ehrwürdiges Alter zurückblicken kann. Bereits im Jahre 1865 erhielt M. B. Nairn das britische Patent Nr. 548 und suchte durch dieses sein Verfahren die gleichen unangenehmen Uebelstände zu vermeiden: To render floor-cloths less liable to distortion or stretching when being dried by artificial heat, moisture is introduced into the drying chambers or stoves.

Felix Fritz.

Flachsseide. Die Kultur der Seidenraupe hat seit Jahren viel von ihrer Bedeutung eingebüßt, was teils auf die mancherlei Krankheiten des Seidenspinners und des Maulbeerbaumes zurückzuführen ist, teils aber auch darauf, daß man an manchen Orten die Zucht ganz aufgegeben hat. Dem sich gleichbleibenden, ja sich steigernden Bedarf an Seide versucht man durch Kunstseiden verschiedenen Ursprungs abzuhelfen. Ein besonders interessanter und ergiebiger Grundstoff für eine vegetabilische Seide scheint, wie Henri Blin in „La Nature“ ausführt, der Flachs zu sein. In Frankreich werden 270000 Hektar Land mit Flachs bebaut, und trotzdem werden noch über 60 kg Flachs fremden Ursprungs eingeführt. Seide liefert sowohl der russische wie auch der berühmte Coutrai-Flachs, aber die Qualität ist nicht die gleiche, und die Textilindustrie verlangt auch verschiedene Preise und Qualitäten. Der Flachs muß behandelt und geschmeidig gemacht werden: geschieht dies auf mechanischem Wege, so wird nicht allein der Ertrag beträchtlich vermindert, sondern auch die Faser durch Zerreißen geschwächt und verändert. Seit einigen Jahren ist die Fabrikation der Flachsseide in ein neues Stadium getreten, indem an die Stelle der mechanischen Behandlung die chemische gesetzt worden ist, die vor der Gewinnung der Seide die Faser gründlich entrindet und geschmeidig macht, ohne auch nur eines ihrer Partikelchen zu verändern; der Flachs wird eben nur in ein Behandlungs- und dann in ein Spülbad gebracht. Keine Faser wird berührt, nur nach dem Trocknen wird er geschlagen, um die abgeschälten Teile auszuscheiden; er ist dann vollkommen geschmeidig und unterliegt auch beim Spinnen keinen Verlusten mehr. Die Produktion der Flachsseide ist bedeutend einfacher und wohlfeiler als die der Kunstseide. Während eine Fabrik für Kunstseide, die nur eine Tagesproduktion von 1000 kg aufweist, die Summe von 1,6 Millionen Mark kostet, beansprucht eine Anlage zur Herstellung von Flachsseide mit einer Leistungsfähigkeit von täglich 5000 kg kaum ein Viertel dieses Anlagekapitals. Und die Fabrikation der Flachsseide stellt sich auch nicht teuer; die Behandlung kostet nur 80 Pfennig pro Kilogramm. Da die Seide von der Pflanze ohne Verletzung losgelöst wird, bewahrt die Zelle in ihrer neuen Form die ganze Festigkeit der ursprünglichen Faser. Auch hat man im Laufe der industriellen Versuche in verschiedenen Spinnereien wahrgenommen, daß die Fäden, welche bei ihrem Wege über die verschiedenen Spinnstühle grau und glanzlos geworden waren, nach einer einfachen Waschung mit Seife prächtig weiß wurden und schönen Glanz annahmen. Die Vorzüge der Flachsseide sind zahlreich. Der Faden ist einheitlich, widerstandsfähig, glanzreich und nimmt sehr gleichmäßig Farbe an. Er läßt sich ebensowohl als Kette, wie als Schuß, allein und in Verbindung mit anderen Materialien verwenden. Von besonderem industriellen Wert ist sie daher für feine, weiche, wasch- und reibbare Gewebe, wie Damassés, Tussorseiden, Samte, Spitzen, Möbel- und Dekorationsstoffe. Diese Seide nimmt vor allem Flachs von guten Qualitäten in Anspruch, so daß die Gegenden mit alter Flachsindustrie am meisten durch diese neue Verwendung ihres Produktes profitieren werden. Es steht aber auch zu erwarten, daß die neuen, sehr wirksamen Bearbeitungsverfahren die alten Arten des Flachsröstens, namentlich das Rösten in fließendem Wasser, ersetzen und verdrängen werden, und auf die Verfeinerung der Textilmaterialien im allgemeinen und des Flachses im besonderen den förderlichsten Einfluß ausüben.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39b. A. 21331. Verfahren zur Herstellung von Gummimischungen aus Kautschuk oder Guttapercha und Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — Jonas Walter Aylsworth, East Orange, New Jersey (V. St. A. — 3. XI. XI.

39b. R. 35016. Verfahren zur Herstellung eines Hartgummiersatzes. — Rudolf Reinecke, Frankfurt a. M., Metall- u. Isolier-Werke G. m. b. H. Meiningen, Meiningen. — 26. I. 12.

22i. P. 27783. Verfahren zur Herstellung von Holzleim aus Stärke. — Perkens Glue Company in Lansdale, Penns., V. St. — 4. XI. 11.

39b. F. 34923. Darstellung eines als Kautschukersatzmittel brauchbaren Produkts. — (Zus. zu Pat. 250920.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Leverkusen. — 25. V. 12.

39b. T. 16876. Verfahren zur Herstellung bei gewöhnlicher Temperatur dauernd plastisch bleibenden Massen aus Phenolen uod Formaldehyd. — Max Thiele in Berlin. — 8. XII. 11.

8n. R. 34132. Erzeugung haltbarer Metallüberzüge auf biegsamen Stoffen, wie Gespinstfasern, Geweben oder Federn. — Robert Rafn in Nürnberg. — 21. X. 11.

8f. Sch. 42245. Werkzeug zum Verlegen von Linoleum mit einem für den Einsatz mehrerer Werkzeuge geeigneten Kopf. — Ernst Schöttle in Tuttlingen. — 28. X. 12.

29b. D. 27290. Lösen von Pflanzeneiweiß in Ameisensäure. — G. Diesser in Zürich. — 25. VI. 12.

38h. R. 35121. Verfahren zum Imprägnieren von frisch geschlagenem oder ungenügend getrocknetem Holz. — Rütgerswerke A.-G. in Berlin. — 12. III. 12.

22g. E. 17523. Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln, insbes. gegen Rostbildung. — Dr. R. Eberhard in München. — 27. XI. 11.

Erteilungen.

28a. 256407. und 256408. Ledererersatz und Verfahren zu seiner Herstellung. — Deutsche Gasglühlicht-A.-G. (Auergesellschaft), Berlin. — 12. X. 11. bezw. 2. II. 12.

29b. 256169. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Roßhaar. — Claude Marie Sanlaville, Le Coteau, Frankr. — 10. XI. 11.

29b. 256351. Verfahren zur Herstellung von Kunstseide. — Karl Anton Müller und Dr. David Wolf, Teplitz-Turn. — 24. X. 11.

39b. 256173. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Verbindung von Leder mit vulkanisiertem Gummi — Alfred E. Petersen. Karlsruhe i. B. — 1. V. 12.

39b. 256174. Verfahren zur Reinigung von Kautschuk; Zus. z. Pat. 244712 — Henry Pierre Charles Georges Debauge, Paris. — 20. IV. 12.

39b. 256216. Verfahren zum Koagulieren des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen; Zus. z. Pat. 237789. — Fa. Wilhelm Pahl, Dortmund. — 3. II. 12.

39b. 256313. Verfahren zur Darstellung eines technisch wertvollen, als Kautschukersatz brauchbaren Produkts; Zus. z. Pat. 250920. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld. — 1. XI 11.

29b. 256470. Gewinnung feiner Gespinstfasern aus Ginster. — R. Sütterlein in Mannheim-Neckarau. — 27. III. 12.

12o. 256717. Darstellung von 2, 3-Dimethylbutadien (1,3). — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — 15. V. 12.

12o. 256856. Darstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Oelen und Wachsen, Balsamen und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin sowie den Erd- und Montanwachsen. — C. F. Boehringer u. Söhne in Mannheim-Waldhof. — 19. XI. 10.

39b. 256753. Herstellung von Gegenständen durch Koagulation von Viskose in offenen Formen. — D. Otto Eberhard in Heidenau bei Pirna. — 14. II. 11.

39b. 256904. Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des Milchsaftes Kautschuk liefernder Pflanzen. — (Zus. zu Pat. 254196). — Dr. G. Eichelbaum in Berlin. — 28. XI. 11.

29a. 257144. Vorrichtung zum Filtrieren von spinnbaren Zelluloselösungen. — Dr. J. C. Hartogs in Arnhem, Niederlande. — 15. V. 12.

38h. 257002. Verfahren zum Konservieren von Holz. — Paul Finckh, Charlottenburg. — 7. VIII. 10.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.


„Vacuum"
Knet- und Misch-Maschinen.
Planeten-Rührwerke
bis 10000 l Inhalt.
Misch- und Siebmaschinen.
Walzenreibmaschinen.
Kugelmühlen.
Letzte Auszeichnung:
Goldene Medaille
Intern. Hygiene-Ausstellung Dresden.
SEEMANN'S
Knet- und Misch-Maschinen
Von 1—10 000 l Inhalt
in jeder gewünschten Spezial-Konstruktion.
Erste Referenzen in allen Ländern.
Karl Seemann, Berlin-Borsigwalde 18,
Fabrik für Spezialmaschinen der Nahrungsmittel- und chem. Industrie.


Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien) Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

1. März 1913	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	3. Jahrgang Nr. 5

Die Entwicklung der Kunstseiden-Industrie im Jahre 1912.

Von Regierungsrat Dr. K. Süvern

Soweit aus den Berichten der Tageszeitungen und der Fachzeitschriften zu schließen ist, ist auch im vergangenen Jahre die Entwicklung der Kunstseidenindustrie gut gewesen. Am bemerkenswertesten ist die Ausbreitung der Herstellung künstlicher Seide aus Viskose, mit dieser Fabrikation beschäftigten sich verschiedene Fabriken, die sich bisher auf diesem Gebiete nicht betätigt haben, und mit beachtenswerten Erfolgen. Stärkeren Eingang haben die Produkte der Kunstseidenindustrie gefunden in der Weberei, ferner für die Herstellung von Maschinenstickereien und Luftspitzen, wofür große Mengen verbraucht werden. Auch einige beachtenswerte neue Produkte sind auf dem Markte erschienen, auf die später zurückgekommen werden wird. Zunächst wollen wir betrachten, was auf den einzelnen Gebieten der Kunstseidenindustrie im verflossenen Jahre an Neuerungen bekannt geworden ist.

Was an Neuerungen auf dem Gebiete der Kollodiumseidenherstellung an die Oeffentlichkeit gelangt ist, rührt von französischen oder belgischen Fachleuten her. Die einzige deutsche Fabrik, die bisher künstliche Seide aus Nitrozellulose hergestellt hat, die Vereinigten Kunstseidefabriken Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. und Kelsterbach, haben auch 1912 nicht günstig abgeschlossen und wenden sich der Herstellung von Viskoseseide zu (Handelsteil der „Täglichen Rundschau" vom 1. II. 13), in welchem Maße, ist dort allerdings nicht gesagt. Ein Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kollodium wurde Felix Wislicki in Tubize bei Brüssel geschützt (D. R.-P. 247 095 vom 24. III. 1910). Die Mängel der früher hergestellten Kollodiumseiden, geringe Haltbarkeit und mangelnde Homogenität beim Färben, sowie rauher und wenig seidenartiger Griff sollen dadurch behoben werden, daß man die nicht denitrierte Seide in Wasser erhitzt oder sie bei einer passenden Temperatur und während einer gewissen Zeit der Wirkung eines sauren Bades aussetzt. Die saure Reaktion kann durch eine Mineralsäure oder organische Säure, ein saures Salz oder Gemische dieser Stoffe erzeugt werden. Werden der Flüssigkeit leicht Sauerstoff abgebende Körper, wie Kaliumchlorat oder Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, so tritt die Einwirkung nicht nur schneller ein, sondern die Seide bleicht sich nach der Denitrierung auch schneller und leichter. Ein neues Mittel zur Herstellung von Nitrozelluloselösungen für die Herstellung von künstlicher Seide wendet J. Duclaux im Ameisensäuremethyl- und äthylester an (französisches Patent 439721). Diese Ester sind leicht herzustellen und leicht aus der Luft der Spinnräume wiederzugewinnen. Dies geschieht durch Durchleiten der die Ester enthaltenden Dämpfe durch z. B. Kalkmilch, wobei Kalciumformiat und der betreffende Alkohol erhalten wird, die man nur mit einer Säure zu versetzen braucht, um ohne Rektifikation den Ester wiederzugewinnen (Zusatz 16214 zum französischen Patent 439721). Kunstseidefäden, denen er eine grössere Wasserfestigkeit zuschreibt als die noch anderen Verfahren (?) erhaltenen besitzen sollen, stellt G. Cahen aus Kollodium, Aluminiumchlorid, Natriumformiat und Salpetersäure her (französisches Patent 434868). Zur Wiedergewinnung der in der Luft der Spinnräume enthaltenen Alkohol- und Aetherdämpfe verwendet Th. Chandelon in Fraipont in Belgien die Chlor-, Brom- und Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und aromatischen Reihe, die einen Siedepunkt von über 100° C. haben. Diese Körper besitzen ein erhebliches Absorptionsvermögen für Alkohol und Aether und geben diese nur langsam und schwer an den Luftstrom ab, der darüber streicht. Infolge ihrer schwachen Dampfspannung werden sie von dem durchstreichenden Luftstrom nicht oder fast nicht mitgerissen und infolge ihres hohen Siedepunktes geben sie bei der Destillation den gelösten Alkohol und Aether leicht wieder ab, ohne selbst mitgeführt zu werden (D. R.-P. 254913 vom 22. II. 1912). Auf einem anderen Wege als durch Absorption gewinnt Georges Claude in Paris die bei der Kunstseideherstellung aus Kollodium verdampften Lösungsmittel wieder. Nämlich durch eine ganz bestimmte Art der Kühlung, welche den Uebelstand älterer Kühlungsverfahren, durch zu tiefe Kühlung an ungeeigneten Stellen die abgeschiedenen Stoffe zum Gefrieren zu bringen und dadurch die Apparate zu verstopfen, nicht aufweist. Die zu behandelnden, Wasserdampf und geringe Mengen von Alkohol und Aether enthaltenden Dämpfe werden auf einige Atmosphären komprimiert und dabei durch Wasser gekühlt, wodurch der in den Dämpfen enthaltene Wasserdampf mit mehr

oder weniger Alkohol kondensiert wird. Das Kondensat wird abgeleitet und durch Destillation das zu verwendende Lösungsmittel wiedergewonnen. Die so behandelten, vorgereinigten Dämpfe werden nun in zwei Austauschapparaten durch entspannte Luft gekühlt. und zwar so, daß in dem ersten Austauschapparat eine höhere Temperatur herrscht, als in dem zweiten, wodurch sich erst der Alkohol und danach der Aether abscheidet. Schließlich wird die von Lösungsmitteldämpfen befreite Luft selbst entspannt, kühlt sich dadurch ab und dient nun ihrerseits als Kühlmittel (Ver. St. Amer. Pat. 1040886). Von mechanischen Einrichtungen zur Herstellung künstlicher Seide aus Kollodium sind zu erwähnen zwei Lucien Morane in Paris geschützte Einrichtungen. Die erste dient zur Beobachtung und Regelung zur Zuflußgeschwindigkeit des Kollodiums. In die Zuflußleitung des Kollodiums ist ein Glasrohr eingeschaltet, in das man eine Spritze einführt und das in letzterer enthaltene gefärbte Kollodium tropfenweise und zu beliebigen Zeitpunkten in das nicht gefärbte Kollodium drückt, so daß die Bewegung dieser Tropfen die Geschwindigkeit des Kollodiumstromes zu beobachten gestattet und darauf hin eine genaue Regelung vorgenommen werden kann (D. R.-Pat. 243658 vom 23. X. 1910). Die zweite Einrichtung dient zur selbsttätigen Regelung des Zuflusses für Maschinen zur Herstellung von Kunstseide. In dem Zuleitungsrohr ist ein mit einer Durchflußöffnung versehenes Diaphragma angeordnet, das die Gleichmäßigkeit der Fäden durch den entstehenden Druckverlust sichert, wobei ein durch eine regelbare Belastung ausbalanzierter, durch die Druckdifferenz gesteuerter Differentialkolben in Verbindung mit einer vor der Ausflußöffnung des zu verarbeitenden Stoffes angeordneten Drosselvorrichtung den Durchflußquerschnitt dem wechselnden Druck entsprechend verändert (D. R.-Pat. 243659 vom 23. IV. 1911). Der Société anonyme La Soie de Basècles in Basècles, Belg., sind zwei Spinnmaschinen mit ausschwingbaren Düsenträgern patentiert worden. Bei der ersten sind auf der oberen flachen Seite der Düsenträger zwei Reihen mit Hähnen ausgestatteter Spinndüsen angeordnet und die Düsenträger sind in wagerechter Ebene um eines ihrer Enden, an dem das Kollodium durch die Zuflußleitung einströmt, schwingbar (D. R.-Pat. 245100 vom 23. X. 1910). Bei der anderen Einrichtung ist jeder einzelne Düsenträger, statt um eine in seinem Ende gelegene Achse zu schwingen, zur wagerechten Ebene in einem Winkel beweglich, der 45° betragen kann, ohne die Durchflußöffnung zu verkleinern, so daß beim Auseinanderschwingen zweier Düsenträger man mehr Raum erhält als erforderlich ist, um die Fäden wieder anzuknüpfen und die Spinndüsen auszuwechseln (D. R.-Pat. 245574 vom 23. IV. 1911, Zusatz zu dem vorher genannten Patent). Bei einer Maurice Denis in Mons, Belgien, geschützten Einrichtung sind die die Fadenbildner bezw. Spinndüsen in Reihen aufweisenden Hilfsverteiler für das Kollodium selbst zu zweien oder mehreren und dabei derart angeordnet, daß sie eine Drehung in senkrechter Ebene auszuführen vermögen und bei dieser Drehung nach abwärts gleich das Abschließen der Kollodiumzuführung aus dem Hauptzuführungsrohr in den betr. Hilfsverteiler vornehmen. Ferner besitzt der Hilfsverteiler zwei parallel zueinander verlaufende Bohrungen, die durch eine gemeinsame Kammer miteinander verbunden sind, in welcher eine Filterplatte oder ein ähnliches Filterstück derart angeordnet ist, daß sie die in die Kammer reichenden Enden der vorstehend genannten Kanäle oder Bohrungen verschließt und die Lösung zwingt, vor dem Zutritt zu den Fadenbildnern zweimal durch die Filtermasse hindurchzugehen (D. R.-Pat. 247827 vom 28. XII. 1909). Ein weiteres Patent ist demselben Erfinder auf Hilfsverteiler bezw. Düsenträger für Maschinen zum Spinnen künstlicher Seide aus Kollodium erteilt worden. Hier ist das Wesentliche, daß an den aufeinanderfolgenden Hähnen des Hilfsverteilers die größere und die kleinere Anzahl von Spinndüsen in stetiger Abwechslung versetzt angeordnet und jede Spinndüse für sich auswechselbar eingerichtet ist, wobei diejenigen Tragstücke, welche mehrere Düsen aufweisen, um eine senkrechte Achse drehbar sind. Das hat den Vorteil. daß bei Verstopfung einer Spinndüse oder Bruch eines Fadens eben nur die eine Spinndüse ausgewechselt zu werden braucht, während alle übrigen, also auch die unmittelbar benachbarten Spinndüsen weiter arbeiten (D. R.-Pat. 254801 vom 23. II. 1912). Endlich ist zu erwähnen die demselben Erfinder geschützte Einrichtung zum ununterbrochenen Filtrieren von Kollodium (D. R.-Pat. 245837 vom 6. VIII. 1910 und eine der oben erwähnten Gesellschaft La Soie de Basècles geschützte Filtriereinrichtung (D. R.-Pat. 245440 vom 15. V. 1910). bezüglich deren Einrichtung auf die Patentschriften verwiesen werden muß. Die Nachbehandlung von Chardonnetseide, um sie wasserbeständig und undurchlässig zu machen, nehmen J. Bourgeois, E. Nieuviarts und Ch. de Clerq in der Weise vor, daß sie die zu behandelnden Fäden in ein Bad aus Petroleum bringen oder geeignete Mengen Petroleum bei der Herstellung der Seide zusetzen. (Französ. Pat. 434602.)

Wir gelangen nun zur Besprechung der Kupferseide, der Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, die sich der Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniaklösungen oder ähnlichen Lösungsmitteln bedienen. Es verdient erwähnt zu werden, daß die Mehrzahl der Neuerungen, die auf diesem Gebiete bekannt geworden sind, sich auf das Fällen der Kupferoxydammoniaklösungen mit Alkalien bezieht. Dies Verfahren scheint doch gegenüber dem früher allgemein üblichen Säureverfahren erhebliche Vorteile aufzuweisen. Die schädliche Einwirkung der Luft bei der Auflösung der Zellulose in der Kupferlösung, die sich auch bei der weiteren Behandlung der Lösungen bemerkbar macht und auf den auch E. Berl hingewiesen hat (Zeitschrift f. angew. Chem. 1910, S. 987), schließt G. Dietzler in Verviers (Belg.) dadurch aus, daß er die Auflösung der Zellulose sowie alle übrigen Manipulationen bis zur Fällung der Lösung unter Ausschluß jeder Oxydatiou vornimmt. Er arbeitet im Vakuum unter Verwendung eines neutralen Gases oder einer isolierenden Flüssigkeit (D. R.-Pat. 244510 vom 25. I. 1911).

Wie vorstehend gezeigt, hält Ditzler jede Oxydation der ammoniakalischen Kupferoxydzelluloselösung für schädlich. Für die Herstellung einer haltbaren, hochprozentigen Lösung von ammoniakalischem Kupferoxyd verfahren dagegen das British Cellulose Syndicate Ltd. und V. E. Mertz in Manchester in der Weise, daß sie durch Zusatz geeigneter organischer Stoffe und langsam Sauerstoff abgebender Körper einen konstanten Gehalt an aktivem Sauerstoff in statu nascendi in der Lösung herbeiführen, wodurch nicht nur sehr viel Kupfer vom Ammoniak aufgelöst wird, sondern auch selbst bei Zimmertemperatur monatelang gelöst bleibt. Als organische Zusätze eignen sich alle mehrwertigen Alkohole und deren Derivate, sowie die Salze der organischen Säuren, welche auf Kupfer in alkalischer Lösung nicht reduzierend wirken, z. B. Glyzerin, Azetin. Chlorhydrin, Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure usw., während sich von den leicht und langsam Sauerstoff abgebenden Körpern die Salze der Persäuren des Schwefels, des Bors und anderer, besonders die Natrium- und Ammoniumsalze wie Ammoniumpersulfat und Natriumperborat, bewährt haben (D. R.-P. 250596 Kl. 29b vom 14. I. 1910.) (Fortsetzung folgt.)

Tetrachloräthan.

Von Edward C. Worden (Milburn N.-J.) und Leo Rutstein.
(Uebersetzt von Hans Boerner.)

Tetrachloräthan (Sym-1.1.2.2.-tetrachloräthan, Vitran, Westron) kann aus Azetylen und Antimonpentachlorid [1]) dargestellt werden; aus Dichloraldehyd und Phosphorpentachlorid; [2]) durch Erhitzen von Aethylenchlorid mit der berechneten erforderlichen Menge von Phosphorpentachlorid zehn Stunden lang bei 190°; [3]) indem man Azetylen in Phosphorpentachlorid einführt, wobei oft eine Explosion eintritt; [4]) durch Erhitzen von Aethylenchlorid mit Aluminiumchlorid auf 110°. [5])

In dem jüngsten Verfahren von P. Askenasy und M. Mugdan [6]) wird Azetylen in Antimonpentachlorid eingeführt; das letztere sollte frei von Chlor und mit einem passenden Mittel wie Azetylentetrachlorid verdünnt sein. Hierzu fügt man nachher Chlor und zuletzt mehr Azetylen, so daß man eine Mischung aus Antimonpentachlorid, Azetylentetrachlorid und kleinen Mengen von Zersetzungsprodukten der letzteren Verbindung hat. Topkins [7]) behauptet, daß die Neigung zu explodieren bei der Reaktion zwischen Azetylen und Antimonpentachlorid auf einem Ueberschuß an Chlor in diesem Chlorid beruht und dadurch verhindert werden kann, daß man während des Durchganges des Azetylens für die Anwesenheit einer gewissen Menge von Antimontrichlorid sorgt. [8])

F. Michel [9]) leitet Chlor in eine Mischung von 99% Sulfochlorid und 1% reduziertem Eisen, vertreibt das nichtabsorbierte Chlor durch Kohlensäure und leitet Azetylen ein, während dessen die Temperatur auf 40° C. gehalten wird. Um die explosive Reaktion, welche Azetylen und Chlor im Sonnenlicht eingehen, hintanzuhalten, ändert und kontrolliert J. Lindholm [10]) die Reaktionskraft, indem er die Gase mit einem indifferenten Gas wie Kohlensäure verdünnt und so der Einwirkung von chemisch wirksamen oder anderen Strahlen aussetzt,

---

[1]) Berthelot und Jungfleisch, Compt. rend., *1869*, 69, 542; Auszug in Instit. *1869*, 289; Ber. *1869*, 2, 560; Zeit. Chem., *1869*, 680; Jahrsb. Chem.. *1869*, 385; Bull. Soc. Chim., *1870*, 13, 16; Ann. Suppl., *1870—72*, 7, 252/6.

Man fand, daß Azetylen sich mit Antimonpentachlorid zu einer Doppelverbindung $SbCl_5 C_2H_2$ vereinigt, die sich beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid bei stark erhöhten Temperaturen in Azetylentetrachlorid und Antimontrichlorid zersetzt. Diese Reaktion wurde in einem Destillationsapparat vorgenommen, so daß das mit dem Antimonpentachlorid vereinigte Azetylentetrachlorid in einem Kondensator sich sammelte. Wenn man diese Doppelverbindung von Azetylentetrachlorid und Antimonpentachlorid allein für sich erhitzte, so destillierte symmetrisches Dichloräthylen (Azetylendichlorid) über. Alle Bemühungen, Azetylen und Chlor direkt zu vereinigen, waren ohne Erfolg wegen der häufigen heftigen Explosionen. Römer (Ann., *1886*, 233, 183) behauptet, daß vollkommen reines Azetylen sich mit Chlor im Licht ruhig verbindet.

[2]) Paternò und Pisati, Jahrsb. Chem., *1871*, 508.

[3]) A. Colson und H. Gautier, Compt. rend., *1886*, 102, 1086; Auszug in Jahrsb. Chem., *1886*, 628; J. C. S., *1886*, 50, 231. Vergl. Colson und Gautier, Compt. rend., *1885*, 101, 1064; Auszug in Chem. Centr., *1886*, 57, ([3], 17), 20; Bull. Soc. Chim., *1886*, 45, 6; Auszug in Chem. Centr., *1886*, 57, ([3], 17), 85; Ann. Chim. Phys., *1887*, (6), 11, 19; Auszug in Chem. Centr., *1887*, 58, ([3], 18), 690.

[4]) Sabanejeff, Ann., *1883*, 216, 262.

[5]) A. Meunevrat, Bull. Soc. Chim., *1898*, 3, 19, 447—452; Ausz. in J. C. S., *1899*, 76, i, 241.

Er erhitzte Aethylenchlorid, zu welchem er Aluminiumchlorid gesetzt hatte, auf eine Temperatur von 70°—75° C. und führte Chlor und Azetylen in die Flüssigkeit ein. Die Gase traten, wenn alle Luft ausgetrieben war, miteinander in Verbindung; es bildete sich Azetylentetrachlorid und etwas Hexachloräthan.

[6]) USP 804516, *1906*; Auszug in Mon. Sci., *1906*, 64, ([4], 20), 68; Chem. Ztschr., *1906*, 5, 18; E. P. 18 602, *1904*; Auszug in Mon. Sci., *1906*, 65, ([4], 20b), 179.

Unter den vielen Zersetzungsformen des Tetrachloräthans kommen namentlich zwei oft vor, die technisch wichtig und an anderer Stelle dieser Arbeit näher beschrieben sind. Einerseits wird mit basischen Metallen in Gegenwart von Wasser und Hitze Dichloräthylen mit Abspaltung von zwei Atomen Chlor gebildet, andererseits wird es durch Kalk in Trichloräthylen verwandelt. An allgemeinen Arbeiten über Tetrachloräthan siehe: Chem. Fabrik Griesheim Elektron, Chem. Ztg., *1908*, 32, 256—257; Auszug in Jahresb. Chem., *1905—8*, II, 39; Konsortium f. Elektrochem. Industrie, Chem. Ztg., *1907*, 31, 1095—96; *1908*, 32, 528; Auszug in Bull. Soc. Chem., *1909*, (4), 6, 230.

[7]) E. P. 19 568, *1904*; Auszug in J. S. C. J., *1905*, 24, 902; Mon. Sci., *1906*, 65, ([4], 20), 179; D.R.-P. 196324; Jahresb. Chem., *1905—8*, 2, 139.

[8]) Den besten Ertrag erzielte man, wenn die Menge Azetylen so bestimmt wurde, daß die Flüssigkeit zu Ende der Absorption die Zusammensetzung $SbCl_5 \cdot C_2H_2 + SbCl_5 + x\,SbCl_3$ hatte. Wenn diese Flüssigkeit gleichzeitig in kleinen Mengen destilliert wird, so ist die Darstellung von Azetylentetrachlorid fast quantitativ. Ist ein Drittel des Antimons in der Form von Antimontrichlorid vorhanden, so kann die Mischung auf 120° während des Durchgangs von Azetylen erhitzt werden, wodurch man direkt Azetylentetrachlorid erhält. Azetylendichlorid erhält man zusammen mit dem Tetrachlorid, wenn die Sättigung mit Azetylen vollkommen durchgeführt wird. Trichloräthylen wird dargestellt durch die Einwirkung von alkoholischem Ammonium auf Azetylentetrachlorid.

[9]) Zeitschr. f. ang. Chem., *1906*, 19, 1095—97; Auszug in Chem. Centr., *19 6*, 77, ([5], 10), II, 746; Jahresb. Chem., *1905—08*, II, 140; J. S. C. J. *1906*, 25, 713.

Wenn die Absorption nachläßt, so wird der Ueberschuß von Azetylen durch Kohlensäure vertrieben und Chlor eingeleitet. Man wechselt mit Chlor und Azetylen ab, bis keines der Gase mehr bemerkenswert absorbiert wird. Die Mischung wird dann mit Wasser geschüttelt, um etwa zurückgebliebenes Sulfochlorid zu zersetzen, und über Dampf destilliert, das Destillat mit verdünnter Sodalösung gewaschen, davon getrennt, getrocknet und fraktioniert. Obgleich zwar hauptsächlich s-Tetrachloräthan, so sind doch auch kleine Mengen der Penta- und Hexaverbindungen vorhanden.

In dem Verfahren des Konsortiums f. elektrochemische Industrie (D. R.-P. 154657, *1903*, F. P. 346562, *1904*; Auszug in J. S. C. J., *1907*, 24, 209; E. P. 18602, *1904*; Auszug in J. S. C. J., *1905*, 150; Chem. Ztschr. *1905*, 4, 64; Mon. Sci., *1906*, 65, ([4], 20), 12) werden Azetylen und Chlor entweder nacheinander oder gleichzeitig in das Antimonpentachlorid eingeführt, aber in verschiedenen Abteilungen des Apparates, so daß keine direkte Berührung der Gase miteinander eintritt. Auf diese Weise findet eine allmähliche Verbindung der beiden Gase zu Azetylentetrachlorid statt, und man erhält ein günstiges Ergebnis. Durch die Einführung von Azetylen in Antimonpentachlorid bildet sich zuerst die Doppelverbindung $SbCl_5 C_2H_2$ zusammen mit der Doppelverbindung $SbCl_5\,2\,C_2H_2$, und diese beiden reagieren mit Chlor zur Bildung von Tetrachloräthan unter Wiedergewinnung des Antimonpentachlorids. Dieses reagiert wieder mit dem neu hinzukommenden Azetylen, und der Prozeß setzt sich so ohne sichtbaren Verlust an Antimonsalz fort. Aus der gesamten Reaktionsmasse kann das Azetylentetrachlorid durch fraktionierte Destillation abgeschieden werden, da während der Destillation das Antimonpentachlorid (Siedepunkt 157°) sich zu Antimontrichlorid (Siedepunkt 213°) umwandelt und so das Azetylentetrachlorid von dem Antimonsalz abdestilliert werden kann. Während dieser Destillation aber bilden die Antimonchloride aus einem Teil des Azetylentetrachlorids kleine Mengen von Penta- und Hexachloräthan, wobei allerdings nur das Azetylentetrachlorid abdestilliert wird. Das Antimontrichlorid wird dann wieder verwendet.

Nach dem Verfahren des Salzbergwerks Neu-Staßfurt (E. P. 355 776, *1905*; Auszug in J. S. C. J., *1905*, 24, 1255; Mon. Sci., *1907*, 67, ([4], 21), 38; D. R.-P. 174068, *1904*; Auszug in Chem. Ztg. Rep., *1906*, 30, 313, Jahresb. Chem., *1905—08*, II, 140; D. R.-P. 185347, *1905*; Auszug in Jahresb. Chem., *1905—08*, II, 139; Chem. Zentr., *1907*, 78, ([5], 11), II, 499; Zeitschr. f. ang. Chem., *1907*, 20, 2046; Chem. Ztg. Rep., *1907*, 31, 319), kann Azetylen sicher chloriert werden, wenn man es auf eine Mischung aus Chlorschwefel und einem Katalysator wie Eisen und Ferriverbindungen wirken läßt. Man sättigt am besten diese Mischung mit dem Azetylen, kühlt wenn notwendig und erhält dann durch fraktionierte Destillation das Tetrachloräthan. Wird die Mischung nach ihrer Sättigung mit Azetylen noch mit Chlor bei ihrer Siedetemperatur gesättigt, so scheidet sich bei der Abkühlung Hexachloräthan ab.

[10]) D. R.-P. 201705, *1905*; Auszug in Jahresb. Chem., *1905—08*, II, 140; Chem. Abstr., *1903*, 3, 359; Chem. Zentr. *1908*, 79, ([5], 12), II, 1071; Ztschr. f. ang. Chem., *1908*, 21, 2234; Chem. Ztschr. *1909*, 8, 1045d; Norw. P. 16873, *1905*; Auszug in Chem. Ztg. Rep. *1907*, 31, 634; U. S. P. 831725, *1906*; Auszug in J. S. C. J. *1906*, 1067; Mon. Sci., *1907*, 67, ([4], 21), 551; Chem. Abstr. *1909*, 3, 359; F. P. 358146, *1905*; Auszug in Chem. Abstr., *1907*, 1, 666; J. S. C. J., *1906*, 25, 197; Chem. Ztschr., *1906*, 5, 38; E. P. 22094, *1905*; Auszug in J. S. C. J., *1906*, 25, 713; Chem. Ztschr., *1903—04*, 3, 117; F. P. genommen von Karbidfabrik Aktiebolag in Aalby.

wodurch die Reaktion sehr ruhig verläuft. Radiumstrahlen, Röntgenstrahlen und ultraviolettes Licht werden als Beispiele genannt, die ultravioletten Strahlen aus einer Quarzlampe sollen besonders wirksam sein. In einem anderen Verfahren[11]) wird die Gefahr der Explosion dadurch herabgedrückt, daß man Azetylen und Chlor durch getrennte in eine Reagensröhre mit rauhem Material (feiner Sand und Eisenfeile in der Mitte, reiner Sand an den Enden), die mit einem Kühlmantel versehen ist, leitet. Dem ähnlich ist das Verfahren von J. Voigt.[12]) G. Ornstein[13]) will die Nachteile der eben beschriebenen Methoden dadurch vermeiden, daß er das Azetylen auf Chlor, das in Azetylentetrachlorid gelöst ist, einwirken läßt und Mittel, welche die chemische Reaktion beschleunigen, bereit hält, zum Beispiel einen nichtflüchtigen Katalysator wie Eisen, in der Form von geteilten oder geschabten Spänen. Die Gegenwart eines fremden Gases als Verdünnungsmittel ist nicht erforderlich.[14]) Auch Ferrichlorid[15]) wurde als Katalysator patentiert.

[11]) Chemische Fabrik Elektron, Griesheim: F. P. 378713, *1907*: Auszug in J. S. C. J., *1907*, 26, 1215; Mon. Sci., 1909, 71, ([4], 23), 97; Chem. Abstr. *1909*, 3, 2208; E. P. 13411, *1907*; Auszug in Chem. Ztg. *1909*, 33, 32; J. S. C. J. *1908*, 27, 296; D. R.-P. 204883; Auszug in Chem. Abstr. *1909*, 3, 1457; Chem. Zentr. *1909*, 80, ([5], 13), I, 325; Chem. Ztschr., *1909*, 8, 1115; Chem. Ztg. Rep., *1909*, 33, 23; Ztschr. f. ang. Chem., *1909*, 22, 214.

Nach einer anderen Abänderung des Verfahrens wird die ganze Röhre mit Sand gefüllt und der untere Teil in eine absorbierende Flüssigkeit wie Antimonpentachlorid getaucht, in der dann die Reaktion stattfindet.

[12]) U. S. P. 908051, *1908*; Auszug in Chem. Abstr., *1909*, 3, 947; J. S. C. J., *1909*, 28, 109; F. P. 378713, *1907*: Auszug in J. S. C. J., *1907*, 26, 1215.

[13]) F. P. 420489, *1910*: Auszug in Chem. Abstr., *1912*, 6, 1981; J. S. C. J., *1911*, 30, 307; Chem. Ztg. Rep., *1911*, 35, 259; U. S. P. 1030916, *1912*; E. P. 2375, *1911*; Auszug in J. S. C. J., *1911*, 30, 982; Chem. Abstr. *1911*, 30, 3326; Schweiz. P. 55752, *1911*; D. R.-P. 241559, *1909*; Auszug in Chem. Abstr., *1912*, 6, 1291; Oest. P. ang. 839/11, 28. I. *1911*.

[14]) In Anbetracht, daß Azetylentetrachlorid ein gutes Lösungsmittel für Chlor und ein schlechtes für Azetylen ist, muß man das Einlaßrohr für das Azetylen unter dem Niveau, in welchem das Chlor einmündet, anbringen, so daß das aufsteigende Azetylen immer chlorgesättigtes Azetylentetrachlorid trifft, wodurch es unter Mithilfe des Katalysators immer erneut Azetylentetrachlorid bildet. Auf diese Weise verlaufen zwei zeitlich getrennte Reaktionen: erstens die Lösung von Chlor im Azetylentetrachlorid, zweitens die Einwirkung des Azetylens auf die Lösung in Gegenwart von Eisen. Die Reaktionswärme wird durch Kühlung entfernt, und das entstandene Azetylentetrachlorid wird durch ein Ueberflußrohr aus der Lösung entnommen.

[15]) Konsortium f. elektrochemische Industrie: F. P. 425327, *1910*; Auszug in J. S. C. J., *1911*, 30, 923; Chem. Abstr., *1912*, 6, 1981; E. P. 18602, *1904*; Auszug in J. S. C. J., *1905*, 24, 150; E. Hoefer und M. Mugdan, U. S. P. 985528, *1911*; Auszug in J. S. C. J., *1911*, 30, 446; Chem. Ztg. Rep., *1911*, 35, 259; Chem. Abstr. *1911*, 5, 1500; vergl. G. Koller, E. P. 15288, *1910*; Auszug in Chem. Abstr. *1911*, 5, 3351; J. S. C. J., *1911*, 30, 967; Chem. Ztg. Rep., *1911*, 35, 587; VII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie, Auszug in J. S. C. J., *1909*, 28, 719.

Ueber Kunstharze.

Von Professor Max Bottler.

In der Abhandlung „Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der Industrie der Kunstharze“ [1]) wurden die harzartigen Kunstprodukte folgendermaßen untergebracht: 1. Gehärtete Harze; 2. Harzsäureester (Lackester); 3. eigentliche Kunstharze (löslich und schmelzbar, aus verschiedenen organischen Verbindungen durch Kondensation gewonnen); 4. harzige auf chemischem Wege hergestellte, unschmelzbare und unlösliche Produkte; 5. Resinite, das sind harzige, auf chemischem Wege erzeugte Produkte, welche sich bezüglich ihrer Eigenschaften von allen Natur- und Kunstharzen unterscheiden; 6. Harzprodukte, welche größtenteils als Schellacksurrogate dienen und durch Zusammenschmelzen natürlicher Harze (in manchen Fällen unter chemischer Behandlung und Beimengung verschiedener Materialien) hergestellt werden. In die 6. Gruppe sind auch andere Harzprodukte (künstliche Terpentine und Asphalte) eingereiht worden. Da künstlich hergestellte wachsartige Massen vielfach für die Zwecke der Firnis- und Lackfabrikation Verwendung finden können, wurden auch solche berücksichtigt.

In Bezug auf die Herstellung gehärteter Harze (1. Gruppe) ist zu erwähnen, daß man zur Zeit in den meisten Fällen das Harz schmilzt, und dann demselben, wenn es eben flüssig geworden ist, zunächst die Trockenstoffe zusetzt. Hierauf wird die vorgeschriebene Kalkmenge in kleinen Anteilen beigegeben. Man muß nach dem Zusatz der Sikkative und des Kalkes stets sofort einigemale und später öfters umrühren. Nach W. Flatt[2]) soll die Lösung der Trockenstoffe in reinem Harz leichter wie in dem bereits gebildeten Harzkalk vor sich gehen. Es wird jedoch auch behauptet,[3]) daß die Trockenstoffe (Blei- und Manganverbindungen) sich leichter in Harzkalk als in rohem Harz lösen. Nach dem von F. Franke[1]) und auch von mir früher erwähnten Verfahren wird gebrannter Kalk (aus Marmorabfällen gewonnen und in die Form eines feinen weißen Pulvers gebracht) mit etwas erwärmtem Glyzerin vermischt und dann dem geschmolzenen Harz unter Umrühren zugesetzt. Die vorher mit Oel angerührten Trockenstoffe sind erst beizufügen, wenn die Bildung des harzsauren Kalks (Kalziumresinats) stattgefunden hat. Nach F. Franke soll das nach letzterer Methode hergestellte Hartharz besonders gegenüber Ammoniakdämpfen, die bekanntlich zerstörend auf Harzlacke einwirken, widerstandsfähig sein. Zur Zeit verwendet man zur Erzeugung von gehärtetem Harz hauptsächlich den sogenannten „gebrannten Marmorkalk“ (siehe oben); letzterer darf kein Karbonat, Silikat und Eisen enthalten, auch muß er in dem Harz klar löslich sein. W. Flatt macht darauf aufmerksam, daß, wenn die Harzsäuren bereits an Kalk gebunden sind, sie die Trockenstoffe nicht mehr oder doch nur ungenügend aufzunehmen vermögen. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß man in neuerer Zeit ein Verfahren zur Herstellung von Harzkalk in Vorschlag gebracht hat, das darauf beruht, daß essigsaure Salze (ev. auch Salze anderer flüchtiger organischer Säuren) durch Harzsäuren schon bei niederen Temperaturen zerlegt werden können. Man schmilzt das Harz (Kolophonium) bis zur Dünnflüssigkeit und trägt dann in die heiße dünnflüssige Masse essigsauren Kalk (Kalziumazetat) etwa in einer Menge von 25 bis 30% allmählich ein. Es wird so lange auf ca. 160° erhitzt, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen. Mittels eines Streifens feuchten blauen Lackmuspapiers, das man über den Schmelzkessel hält, läßt sich dies leicht ermitteln. So lange noch Säuredämpfe entweichen, rötet sich das blaue Lackmuspapier.

[1]) Kunststoffe I, 1911, p. 3, 28, 69.

[2]) Farben-Ztg. 1910, Nr. 4, p. 170, 171 d. Chem. Revue üb. d. Fett- und Harzind. 1911, H. 11.

[3]) Ebenda.

[1]) Farben-Ztg. 1910, Nr. 5, p. 219.



Wenn hervorgehoben wird, daß sich nach dieser Methode ein Harzkalk erzielen läßt, welcher wesentlich heller sein soll, wie das durch Zusammenschmelzen von Harz mit Kalziumhydroxyd erzeugte Produkt, so ist demgegenüber zu bemerken, daß auch mittels des letzteren älteren Verfahrens ein ganz heller Harzkalk ohne Schwierigkeit hergestellt werden kann. Gegenwärtig werden (wie schon früher teilweise angeführt wurde) außer Harz (Kolophonium) nicht selten auch andere weichere Harze (südamerikanischer Kopal, Manilakopal usw.) mittels Kalk gehärtet. Es handelt sich dabei nicht nur um eine „Härtung", sondern auch um eine „Entsäuerung", da die betreffenden Kopale (Manilakopal, Hymenaeakopal) säurereich sind. Man entsäuert aber auch härtere, stark saure Kopale (wie Kongokopal) mit ungelöschtem Kalk bezw. borsaurem Kalk. Es geschieht dies besonders aus dem Grunde, weil eine solche Entsäuerung leichter ausführbar ist wie eine Veresterung. Mitunter wird auch „Dammarharz" gehärtet. Hingegen unterzieht man (entgegen einer früheren Mitteilung[1]) den Kaurikopal keiner Entsäuerung, da er schon an und für sich genügend neutral ist. Die gehärteten Harze werden gegenwärtig mit Vorliebe zu solchen technischen Zwecken verwendet, bei denen Neutralität und chemische Inaktivität eine Rolle spielen. Die chemische Neutralität der Hartharze bietet gegenüber den natürlichen Harzen, als deren Ersatz sie bei der Herstellung von Lacken und Firnissen dienen, besondere Vorteile. Die säurereichen natürlichen Harze muß man entsäuern, weil sonst durch die sauer reagierenden Bestandteile Schädigungen verursacht werden. Bei der Herstellung der Hartharze herrscht das Bestreben vor, möglichst neutrale Harzprodukte zu erzeugen. Letztere eignen sich namentlich auch zur Bereitung von Lacken, welche zum Schutze und zur Isolierung von Metallen verwendet werden sollen. Bezüglich der sonstigen Verwendung der gehärteten Harze in der Lackfabrikation ist auf frühere Abhandlungen[2]) zu verweisen.

Bezüglich der Harzprodukte der 2. Gruppe, d. s. die sogenannten Harzsäureester[3]) (Lackester, Esterharze) konnte — auf Grund eingehender Untersuchungen der im Handel vorkommenden Präparate — festgestellt werden, daß sie verhältnismäßig selten reine Ester (Glyzerinester der Harzsäuren) sind. Die reinen Ester bezw. Esterharze sind kalkfrei, und es sind „kalkfreie Esterharze" im Handel erhältlich; meist ist dann dem Esterharz ein Trockenstoff (Mangan usw.) beigemengt. Wenn dem kalkfreien Esterharz kein Sikkativ (Trockenstoff) zugesetzt wurde, so muß bei der späteren Verarbeitung solcher Präparate zu Lacken, den letzteren noch Trockenstoff beigefügt werden. Häufig bestehen die Lackester aus Kompositionen, die aus dem Glyzerinester der Harzsäuren (Kolophonium) unter Zusatz von Harzkalk (Kalziumresinat) und geschmolzenem Kopal hergestellt wurden. Diejenigen Präparate, welche als „Metallester" bezeichnet werden, sind solche Ester, zu deren Härtung neben Glyzerin ein geringer Prozentsatz von Metalloxyden (Bleioxyd, Kalk) benutzt wurde. Der Kalk wird bei der Erzeugung der Esterharze auch deshalb zugesetzt, um noch nicht in Reaktion getretene Harzteile zu neutralisieren. Nicht selten findet man im Handel unter der Bezeichnung „Metallester" oder „Harzester" Produkte, welche keine Ester, sondern nur „gehärtete Harze (Hartharze)" sind. Gegenwärtig wird die Veresterung der Harzsäuren (von Kolophonium, Kongokopal, Manilakopal) fast ausschließlich mittels Glyzerin (nicht im Ueberschuß) in eigens konstruierten Apparaturen, die wegen der ungemein stürmisch verlaufenden Reaktion besonders hohe Steigeflächen aufweisen müssen, ausgeführt. Infolge der Veresterung erfolgt nicht nur eine „Entsäuerung", sondern auch eine „Härtung" der Harze. Die säurereichen Kopale (Manilakopal, Kongokopal) müssen aus dem Grunde verestert werden, weil die mittels derselben hergestellten Lacke unverestert nicht als Farbenmischlacke zu gebrauchen wären. Zur Zeit findet man im Handel die Esterharze gewöhnlich in Form hellgelb bis ganz dunkelbraun gefärbter, meist harter bzw. ziemlich harter, mehr oder minder durchscheinender bzw. durchsichtiger Stücke, deren Bruchflächen Harz- oder Glasglanz aufweisen. Die Harzsäureester (mit und ohne Trockenstoff) bzw. die Kombinationen derselben mit Hartharz (meist Harzkalk), geschmolzenem Kopal usw. führen im Handel verschiedene Namen. Man bezeichnet sie kurzweg als Ester oder Lackester, meist wird aber noch eine Bezeichnung beigefügt, die einen Schluß auf die Zusammensetzung oder Verwendung zuläßt. Es kommt im Handel Esterharz, Estergummi, Ambrol bzw. Ambrolgummi, Elektronor-Ester (metallfrei und neutral), Bronzegummi (neutral), Bronzegummi „Phänomen", harzsaurer Metallester (dunkel und hell), Kopalharzester, Bronzeester, Elektronorkopal, Bernstein-Elektronor (Bernsteinersatz) usw. vor, wie teilweise schon in meiner früheren Arbeit (Kunststoffe I, 1911, Nr. 2) erwähnt wurde.

Zur 3. Gruppe der auf künstlichem Wege hergestellten Harzprodukte gehören harzartige Körper, welche man aus verschiedenen organischen Verbindungen durch Kondensation erzeugt. Es lassen sich bei der Kondensation von Phenolen und Formaldehyd schmelzbare und lösliche und unschmelzbare und unlösliche Harzpräparate erzielen. In der 3. Gruppe waren — in meiner früheren Abhandlung — nur schmelzbare und lösliche Harzprodukte untergebracht. Da bei verschiedenen Verfahren (je nach der Arbeitsweise) sowohl schmelzbare, lösliche, wie auch unschmelzbare, unlösliche Kunstharze erzeugt werden können, wurden in dem vorliegenden Aufsatze die 3. und 4. Gruppe (letztere die unschmelzbaren und unlöslichen Produkte umfassend) vereinigt. Einige harzartige Kunstprodukte [Novolack, Metakalin S, Laccain, Produkte aus Naphthalin und Formaldehyd, Terpentinöl und Formaldehyd (bei Gegenwart von Säuren) usw.] sind bereits in meiner früheren Abhandlung besprochen worden. Zur Herstellung von Kunstharzen (Formaldehydharzen) eignen sich besonders Phenol und seine Homologen, wie Kresole u. dergl.

Die Bildung der harzartigen Körper erfolgt durch Kondensation von Phenol, Kresol, Alphanaphthol (Phenolalkohol, Saliretinharz usw.) mittels Formaldehyd (Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin usw.) bei Gegenwart eines Lösungsmittels (Säure usw.) und eines Verdünnungsmittels. Die Phenole sind sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols; sie entstehen unter anderem durch trockene Destillation komplizierter Kohlenstoffverbindungen, zumal auch von Steinkohlen und Holz. Sie sind im Steinkohlenteer und im Holzteer enthalten. Im Steinkohlenteer findet sich Phenol mit seinen Homologen, Kresol usw. Man scheidet die Phenole aus den Steinkohlenteerölen usw. durch Schütteln mit Kalilauge, worin sie sich lösen, ab, versetzt die Lösung mit Säure und reinigt die gefällten Phenole durch fraktionierte Destillation. Die Homologen des Phenols sind diesem in den meisten Eigenschaften sehr ähnlich und besitzen (wie Phenol) einen eigentümlichen Geruch; die Kresole, von denen 3 (o-, m-, p-Kresol) im Steinkohlenteer vorkommen, riechen besonders unangenehm (fäkalartig). Die Naphthole (Alpha- und Betanaphthol) finden sich im Steinkohlenteer und besitzen einen phenolartigen Charakter; sie haben jedoch dabei mehr Aehnlichkeit

[1]) Kunststoffe I. 1911, Nr. 2, p. 29.
[2]) Kunststoffe I. 1911, Nr. 2, p. 29; Chem. Rev. über d. Fett- und Harzind. 18, 1911, H. 1 und 2.
[3]) Vgl. Bottler, „Lackester und deren Verwendung" (Chem. Revue über die Fett- und Harzind. 1911, H. 3 u. H. 4).

mit Alkoholen als die Phenole der Benzolreihe, indem ihre Hydroxylgruppen viel reaktionsfähiger sind wie die der letzteren. Chemisch reine Substanzen werden gewöhnlich zur Erzeugung „technischer Kunstharze" nicht verwendet. Man gebraucht mithin nicht reines Phenol (Karbolsäure, Phenylalkohol), das eine farblose, aus langen Nadeln bestehende Kristallmasse darstellt, sondern die im Handel erhältliche, weißgelbe, halbraffinierte Karbolsäure. Außer halbraffiniertem Phenol eignen sich aber zur Erzeugung von Formaldehydharzen besonders Kresol (o-Kresol) und Naphthol (α-Naphthol). Die Entstehung des Formaldehydharzes vollzieht sich durch Kondensation des Phenols usw. mittels Formaldehyd usw. bei Anwesenheit eines Lösungsmittels (meist Salzsäure) und eines Verdünnungsmittels, wie schon oben angegeben wurde. Statt Formaldehyd (Methanal) wird in neuester Zeit auch Azetaldehyd (Aethanal) zur Herstellung von Harzpräparaten benutzt. In letzterem Falle arbeitet man nach einem anderen Verfahren, von dem später die Rede sein wird. Man stellte auch mit Phenol und Formaldehyd sowie organischen Säuren (Oxysäuren) als Kondensationsmittel, ferner unter Verwendung von Phenol, Formaldehyd, starker Säure (Salzsäure) und Harzsäuren (Kolophonium) in Weingeist lösliche Harzpräparate her, die sich aber zum praktischen Gebrauch (z. B. für Polierzwecke) nicht eigneten. Emanuel Noa,[1]) über dessen Verfahren (D. R.-P. 237743) schon früher kurz berichtet wurde, gewinnt ein lösliches und leicht schmelzbares Kunstharz (Schellackersatz) dadurch, daß gereinigte, heiße Karbolsäure und mit verdünnter Salpetersäure behandelte, mit Wasser stark verdünnte aufgekochte Stärke miteinander verkocht werden, worauf man die erhaltene Lösung unter weiterer Beigabe von Stearin, Harz, Formaldehyd und Mineralsäure (Salzsäure von 20° R.) durch Erhitzen eindickt. Nach dem Erkalten gießt man das überschüssige, ausgeschiedene Wasser ab. Das erzielte Präparat wird gechlort, stark und öfter unter Zusatz von Ammoniak zum Waschwasser ausgewaschen, getrocknet und später in heißem Wasser in beliebige Formen gewickelt oder geschmolzen. Die Stärke soll bei der besonderen Art ihrer Anwendung auf das Endprodukt günstig einwirken und dieses sowohl für Polituren wie auch als Bindemittel geeigneter machen. Durch den Zusatz von Stearin wird die Klebrigkeit des in geringer Menge verwendeten Harzes gänzlich aufgehoben, auch wird hiedurch z. B. das Polieren erleichtert und der Politur Glanz verliehen. K. Robaz[2]) stellt aus Phenol (halbraffiniert) durch Kondensation mit Formaldehyd (in Form von Formalin, d. i. eine reine 4%ige Lösung) unter Mitverwendung von gewöhnlicher Salzsäure (als Lösungsmittel) und Wasser ein lösliches und schmelzbares Formaldehydharz her. Die Fabrikeinrichtung besteht aus einigen Kochgefäßen, die wenigstens so groß sein müssen, daß sie die doppelte Menge der Gesamtmaterialien aufzunehmen vermögen. Für kleineren Betrieb genügen Gefäße aus feuerfestem Steingut; bei Dampfbetrieb sollen Hartholzbottiche, welche mit direktem oder indirektem Dampf zu heizen sind, Verwendung finden. Wegen der bei der Reaktion auftretenden schädlichen Dämpfe muß das Kochgefäß mit einem trichterförmigen Aufsatz versehen sein, dessen Abzugsrohr in einen gut ziehenden Kamin mündet. Auf der vorderen Seite des Aufsatzes befindet sich eine mit einem Schieber zu schließende Oeffnung, durch die man die aus Wasser (70 Teile), Phenol (20 Teile), Formalin (15 Teile) und Salzsäure (10 Teile) bestehende Mischung im Kochgefäß beobachten kann. Das mit den Materialien beschickte Gefäß wird mit dem Aufsatz geschlossen und das Gemenge gekocht unter zeitweiligem Umrühren durch die oben genannte Oeffnung. Wenn die Mischung zu kochen beginnt, entfernt man das Feuer bzw. schließt man das Dampfventil. Es tritt jetzt unter heftigem Kochen die Reaktion ein und währt ca. 10 Minuten. Die erste Arbeitsphase ist damit beendet. Die ganze Phenolmenge befindet sich in dem weißen Kondensationsprodukt. Die Unterlauge, bestehend aus Wasser, in dem noch 20% des benutzten Formaldehyds und 80% der Salzsäure enthalten sind, wird in geeigneter Weise abgelassen oder abgeschöpft. Man kann sie noch weiter zur Bereitung des nächsten Ansatzes (statt Wasser) verwenden; bei Zugabe von Formalin und Salzsäure sind die darin noch vorhandenen Anteile in Abzug zu bringen. In dieser Weise kann noch weiter gearbeitet werden, wobei stets die entsprechenden Zusätze zu machen sind. Auf die von der Unterlauge möglichst befreite Harzmasse gießt man kochendes Wasser mit etwas Zusatz von Salmiakgeist und wäscht zweimal kräftig aus. Ein drittes Mal wird ohne Ammoniakzusatz ausgewaschen. Nach dem Ablassen der Abwässer befreit man die Harzmasse durch Abdampfen in einem Abdampfgefäß von fremden Beimengungen. Wegen ihres Wassergehaltes steigt die Harzmasse während des Abdampfens, und es muß ihr Ueberlaufen verhindert werden. Nach völliger Verdampfung des Wassers fließt die Harzmasse ruhig; die Temperatur treibt man während der Operation allmählich auf 180—185° C. Hierbei verflüchtigt sich das etwa unveränderte Phenol und der penetrante Kresolgeruch tritt zurück. Die Schmelzmasse läßt man nun abkühlen und parfümiert sie mit ca. 0,4% Heliotropin; ist dies zergangen, so wird die Masse in flache Blechformen ausgegossen, in denen sie nach vollständiger Abkühlung fest wird. Durch Umkippen der Formen fällt das Kunstharz, welches eine weingelbe bis rötlichbraune Farbe besitzt, durchsichtig und verhältnismäßig hart ist, heraus. In Alkohol, Azeton, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das erzielte Harzprodukt löslich. Wegen seiner Sprödigkeit eignet es sich nicht zur Lackfabrikation, aber man kann es zur Holzpolitur verwenden. Es wird hierzu nicht — wie bei der Schellackpolitur — mit Leinöl, sondern mit Mineralöl verfahren; die Politur soll tadellos ausfallen.

Bekanntlich besitzt Phenolharz (und auch dessen weingeistige Lösung) einen starken Geruch, zu dessen Verdeckung ein passender Riechstoff zugesetzt werden muß. K. Robaz parfümiert mit Heliotropin. Es dürfte hier anzuführen sein, daß ein aus o-Kresol und Formaldehyd erzeugtes, harzartiges Präparat, bezeichnet als „Metakalin S" (Friedr. Bayer, Elberfeld), welches in meiner früheren Abhandlung[1]) beschrieben wurde, sich vorteilhaft dadurch von ähnlichen Produkten unterscheidet, daß den mit seiner Lösung angestrichenen Gegenständen kein unangenehmer Geruch anhaftet.

Von neueren Verfahren zur Herstellung schmelzbarer Phenolharze dürfte das von W. Aylsworth (East Orange, N. J., Ver. Staat. Pat. 1027794 vom 28. V. 1912)[2]) anzuführen sein. Man leitet bei diesem Verfahren zunächst eine Reaktion zwischen einem Phenol und Formaldehyd unter Zusatz einer kleinen Menge eines Kondensationsmittels und unter Einwirkung von Hitze ein. Das entstehende feste unschmelzbare Kondensationsprodukt wird zerkleinert, zur Austreibung von Wasser und flüchtigen Stoffen erhitzt, mit geeigneten Mengen Phenol gemischt im geschlossenen Kessel erhitzt und darin im Phenol gelöst und dann bis zur Entstehung eines schmelzbaren Phenolharzes weiter erhitzt. Schließlich destilliert man das über-

[1]) Chem. Rev. über d. Fett- und Harzind. *19*, 1912, H. 3.
[2]) Farbenztg. *17*, 1912, Nr. 18.

[1]) Kunststoffe I, 1911, Nr. 2, p. 30.
[2]) Farben-Ztg. *17*, 1912, p. 2127.



schüssige Phenol ab. Das Verfahren kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man das unschmelzbare Kondensationsprodukt (siehe oben) mit Phenol, Kresol oder einem Gemenge aus Phenol und Naphthalin erhitzt und hierdurch in ein schmelzbares Produkt umwandelt; das überschüssige Phenol wird abdestilliert. F. Pollack [Berlin, Engl. Pat. 21401 vom 14. IX. 1910 (30. XII. 1911)][1]) wendet ein Verfahren an, bei welchem Phenol und Formaldehyd mit einer Säure (Menge nicht über 1½% des Endproduktes), ohne oder mit Zusatz eines Kondensationsmittels, erhitzt wird. Der Zusatz von Formaldehyd und Säure findet in kleinen Mengen statt, bis sich ein lösliches durchsichtiges Harz gebildet hat, welches mit Asbest, Graphit, Sand, Metallpulvern, Teer, Harzen, Oelen usw. gemengt beim Erhitzen erhärtet. Da bei dieser Methode dem gebildeten löslichen Harz, um es zum Festwerden zu bringen, Harz bezw. Oel beigemischt werden kann, so läßt sich auch ein lösliches Präparat erzielen; würde nur Asbest, Graphit, Metallpulver etc. beigemengt werden, so resultierte ein unlösliches Produkt. K. Albert und L. Berend (Franz. Pat. 436720 vom 18. VIII. 1911)[2]) erhitzen behufs Erzeugung einer harzartigen Masse ein inniges Gemenge aus Kasein (25 Teile), Phenol (25 Teile) und Aetznatronlösung (2 Teile) solange, bis sich eine zähe, dicke Masse bildet, der dann noch Phenol (50 Teile) und Trioxymethylen (10 Teile) zugesetzt werden. Man erhitzt auf 100° C., läßt die Reaktion sich vollziehen, fügt der Masse nochmals Trioxymethylen (10 Teile) bei und erhitzt wieder bis zum Aufhören der Reaktion. Nun läßt man die Masse etwas abkühlen und setzt allmählich unter vorsichtiger Erhitzung weiteres Trioxymethylen (10 Teile) zu. Man kocht weiter, bis eine gezogene Probe beim Abkühlen erstarrt. Die erzielte Masse läßt sich mit verschiedenen Füllstoffen mischen, kann kalandert und geformt werden und erhält beim Erhitzen bis zu 20 Stunden — auf 80 bis 110° C. — verschiedene Härtegrade. Bekanntlich polymerisiert sich Formaldehyd sehr leicht; es entstehen je nach den Bedingungen: Paraformaldehyd (eine weiße, wasserlösliche Masse), Trioxymethylen (eine kristallisierte Verbindung) und Formose. Trioxymethylen, das bei dem oben geschilderten Verfahren verwendet wird, gibt beim Verflüchtigen wieder Formaldehyd. Es wurde schon ein Verfahren zur Darstellung schmelzbarer Phenolharze (siehe oben) von W. Aylsworth mitgeteilt. Letzterer ließ sich auch weitere Patente (Engl. Pat. 3496/98 vom 11. II. 1911 bezw. 5. VI. 1912)[3]) zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten erteilen. Es werden zunächst schmelzbare Kondensationsprodukte durch Einwirkung von ca. 3 Molekülen Phenol auf 2 Moleküle Formaldehyd erzeugt. Man entwässert diese Produkte völlig und befreit sie von ungebundenem Formaldehyd. Wenn mit einem so hergestellten schmelzbaren Produkt Methylenamin-Verbindungen, z. B. Hexamethylen-Tetramin erhitzt werden, so resultieren unschmelzbare Harze. Als Zusätze zu dem Prozeß dienen Verbindungen, welche das heiße Endprodukt plastisch machen, z. B. Benzo-Phthal-Anhydride, gesättigte höhere Fettsäureanhydride, wie Stearinsäureanhydrid, Naphthalin usw. Man kann der Reaktionsmasse auch Faserstoffe, Farb- und Füllstoffe zusetzen.

Obige Kondensationsprodukte können ferner gemischt werden mit in der Hitze darauf einwirkenden Reaktionsmitteln, z. B. Hexamethylen-Tetramin oder anderen Methylenaminen, und die Endprodukte, in einem geeigneten Mittel, z. B. Alkohol oder Azeton gelöst, lassen sich als Lacke zum Ueberziehen von Eisen oder anderen Materialoberflächen verwenden. Auch wenn man die oben erwähnten schmelzbaren, wasserfreien Produkte mit 5—10% Formaldehyd ohne oder mit Zusatz gewisser Hydrochloride z. B. des Anilins, Hydroxylamins, Pinens usw. — letztere als Reaktionsbeschleuniger — erhitzt, bilden sich unschmelzbare Phenol-Formaldehyd-Harze. Nach einem französ. Pat. (Nr. 441017), erteilt für J. W. Aylsworth, soll behufs Bildung eines unschmelzbaren Phenolkondensationsproduktes eine Methylenverbindung, z. B. Formaldehyd durch ein Phenolharz absorbiert und dann bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt werden. Es entspricht diese Methode dem zuletzt angegebenen Verfahren, bei welchem auch das schmelzbare Phenol-Formaldehydprodukt ohne weiteren Zusatz mit Formaldehyd zu erhitzen ist, um ein unschmelzbares Produkt zu erhalten.

Bezüglich des oben erwähnten Hexamethylen-Tetramin ist anzuführen, daß es sich aus Formaldehyd und Ammoniak bildet. Es kommt in Form weißer Kristalle (Rhomboëder) vor. Nach dem Verfahren von Knoll & Co.,[1]) Ludwigshafen (Engl. Pat. 6429/30 vom 14. III. 1911 bzw. 3. VII. 1912) sollen, behufs Herstellung unschmelzbarer, hellfarbiger, harzartiger Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, nicht weniger als 2 Moleküle Formaldehyd auf 1 Molekül Phenol (nach Aylsworth auf 2 Mol. Formaldehyd ca. 3 Mol. Phenol) kommen. Phenol und Formaldehyd werden bei Anwesenheit von Kondensationsmitteln, wie Säuren, neutralen, alkalischen und sauren Salzen, Alkalien u. dgl. kondensiert. Man kann die ganze Menge des Formaldehyds gleich im Anfang des Verfahrens zusetzen oder den Ueberschuß erst beifügen, wenn die Bildung unschmelzbarer Harze bereits im Gange ist. Das Verfahren läßt sich auch in der Weise ausführen, daß Kondensationsprodukte des Phenol-Formaldehyds vor oder nach dem Härtungsprozeß mit Säure mit Formaldehyd behandelt werden. Findet diese Behandlung vor der Härtung statt, so ist ein Zusatz einer kleinen Menge eines Kondensationsmittels, z. B. Chlormethylalkohol, welches sich in Formaldehyd und Säure spaltet, vorteilhaft. Es dürfte hier zu erwähnen sein, daß ein Verfahren, welches das „Härten" bzw. raschere „Erhärten" der Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden bezweckt, bereits früher patentiert wurde (amerik. Pat. Nr. 965823 f. Hans Lebach, Ludwigshafen a. Rh.) Es wird zu diesem Behufe den Kondensationsprodukten vor deren vollständigem Erhärten eine die Erhärtung beschleunigende Substanz — eine Säure oder solche abspaltende organische oder anorganische Verbindung, z. B. Ester oder Aluminiumchlorid — zugesetzt.

Bei seinem neuen Verfahren zur Herstellung unlöslicher Körper aus Phenolalkoholen läßt Leo H. Baekeland[2]) (Yonkers, amerik. Pat. Nr. 1038475) auf Phenolalkohole [Saligenin, p-Oxybenzylalkohol (es gibt auch m-Oxybenzylalkohol)] Formaldehyd oder solchen entwickelnde Substanzen ev. in Gegenwart von Kondensationsmitteln unter Druck und Erwärmung einwirken. L. H. Baekeland[3]) erwarb früher auch ein Patent (österr. Pat. Nr. 52291) für ein Verfahren zur Herstellung von für die spätere Formung geeigneten Massen aus Kondensationsprodukten von Phenolen und Formaldehyd. Es werden die Zwischenprodukte aus Formaldehyd und Phenolen mit anorganischen oder organischen Farbstoffen in Gegenwart von Wasser als Verteilungsmittel gemischt, das Gemisch nach Art des Papierstoffes geformt und das

[1]) Farben-Ztg. *17*, 1912, p. 1002.
[2]) Farben-Ztg. *17*, 1912, p. 1964.
[3]) Farben-Ztg. *17*, 1912, p. 2127—2128.

[1]) Farben-Ztg. *17*, 1912, p. 2345.
[2]) Kunststoffe *3*, Nr. 3, p. 51.
[3]) Kunststoffe *2*, Nr. 11, p. 213.



Wasser in der bei der Papierbereitung bekannten Weise beseitigt. S. Diesser (Zürich-Wollishofen, D. R.-P. Nr. 246038) fand, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Schwefelammonium harzartige Produkte entstehen, welche für sich allein oder in geeigneten Lösungsmitteln, wie Tetrachloräthan, Pentachloräthan, Chloroform usw. Verwendung finden können. Wenn man z. B. ein nach obigem Verfahren erzeugtes Kondensationsprodukt im Vakuum erwärmt, in die Masse einen zur elektrischen Leitung bestimmten Draht bringt, und diesen dann nach einiger Zeit wieder aus der Masse herauswickelt, so erscheint der Draht mit einem alkalibeständigen Schutzüberzug versehen. Es wurde nämlich gefunden, daß derartige Produkte gegen Alkalien sehr widerstandsfähig sind. Außer zur Herstellung von Ueberzügen elektrischer Leitungsdrähte können diese Harzpräparate zu Gefäßauskleidungen, zur Imprägnierung von Holz, Faserstoffen u. dgl. verwendet werden.

Gustav Mauthner, Lemberg, (D. R.-P. 247181) entdeckte, daß sich unter Einwirkung von Mineralsäuren als Kondensationsmittel aus Zellulose und Phenolen technisch verwertbare, schmelzbare oder unschmelzbare, harzartige Kondensationsprodukte herstellen lassen. Die Reaktion verläuft in verschiedenen Phasen, in denen sie bei geeigneter Führung auch unterbrochen werden kann und liefert demgemäß Produkte von verschiedenen Eigenschaften. Der Verlauf des Prozesses wird beeinflußt durch Temperatur, Mengenverhältnisse der Komponenten (Zellulose, Phenole) und Menge des Kondensationsmittels (vorzugsweise Schwefel- und Salzsäure). Die zuzusetzende Menge der Kondensationsmittel kann gering sein, doch verläuft die Reaktion mit steigendem Gehalt an Säuren rascher, unter Umständen sogar plötzlich, in welchem Falle sie allerdings sofort zum Endprodukt führt. Die Temperatur, bei welcher man die Kondensation bewirkt, ist abhängig von der Menge der Säure und von der Natur der gewünschten Produkte. Die beim Zusammenbringen von Zellulose und Phenolen unter dem Einfluß von Säuren bereits in der Kälte, rascher in der Wärme beginnende Reaktion führt zunächst zur Bildung flüssiger Produkte, bei weiterem Fortschreiten der Reaktion verändern sich diese und gehen in knetbare, plastische Massen über, welche ihrerseits bei weiterem Erhitzen zu festen, harzartigen Körpern erstarren. Je nach der Höhe der dabei angewendeten Temperatur und der Zeitdauer der Einwirkung entstehen dabei wieder schmelzbare oder unschmelzbare Produkte.

Das schon früher erwähnte Aldehydharz stellt Thor Ekecrantz (Arkiv för Kemi *4*, Nr. 27 d. Chem. Zentralbl. 1912) nach folgendem Verfahren her. Es wird ein Gemisch von Azetaldehyd und Alkohol bis auf —20° abgekühlt und dann 10%ige alkoholische Natronlauge bei einer Temperatur von nicht über + 10° hinzugegeben. Hierauf läßt man einige Zeit in der Kälte, dann während 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt schließlich am Rückflußkühler, bis der Geruch verschwunden ist. Die Hauptmenge des Alkohols wird alsdann unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von nicht über 30° abdestilliert und die dickflüssige rotbraune Masse in einer Porzellanschale mit 5%iger Natronlauge wiederholt erwärmt. Das gewonnene Produkt ist nach dem Erkalten brüchig: es wird getrocknet, pulverisiert und behufs Reinigung aus Eisessiglösung durch Wasser gefällt. Den erhaltenen voluminösen, gelbbraunen Niederschlag trocknet man über Phosphorsäureanhydrid. Die Säure des Aldehydharzes, welche sich in der Natronlauge in Lösung befindet, kann gewonnen werden, indem man die Lauge auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten filtriert. Es wird dann scharf mit 10%iger Salzsäure neutralisiert, ausgeäthert, getrocknet und verdampft. Man erzielt eine gelbbraune, dickflüssige Masse. In gereinigtem Zustande stellt das nach obigem Verfahren erzeugte Aldehydharz ein gelbbraunes, hygroskopisches Pulver dar. Es ist ein Alhohol, Azeton und Chloroform, leicht löslich; in Benzol und Aether löst es sich nur teilweise auf, in Wasser und Petroläther ist es unlöslich. Bei ca. 105° beginnt das Produkt zusammenzusintern, bei 130 - 140° schmilzt es unter Aufblähen. Bezüglich der technischen Verwertung dieses Aldehydharzes wurde bis jetzt nichts veröffentlicht.

Christian Knüppel, Berlin-Tempelhof (D. R.-P. Nr. 253437) ließ sich ein Verfahren zur Herstellung eines hartharzähnlichen Harzersatzproduktes patentieren[1]). Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisationsprodukte des Cumarons und Indens bei mehr oder weniger hoher Temperatur (je nach dem Grade der gewünschten, infolge der Behandlung erzielten Eigenschaften) während 3 bis 5 Stunden mit einem kräftigen, fein verteilten Luftstrom behandelt. Es ist in neuerer Zeit gelungen, verschiedene Harze (Weichharze) durch Polymerisationsprodukte des Cumarons und Indens in mancher Beziehung zu ersetzen. In ihren Eigenschaften und Wirkungen gleichen die Präparate im allgemeinen den Weichharzen; sie sind aber noch mehr als das Kolophonium zerfließend und nachklebend. Durch das obenerwähnte Verfahren wird ein harzartiges Produkt erzielt, welches in mancher Hinsicht den gehärteten Harzen ähnelt. Das neue Harzpräparat ist hart und spröde, klebt nicht nach, trocknet mit erhöhtem Glanz auf und fördert das Trockenvermögen des damit hergestellten Firnisses oder Lackes. Bekanntlich ist Cumaron eine den Benzolkohlenwasserstoffen (besonders dem Pseudocumol) sehr ähnliche Verbindung, welche diese Kohlenwasserstoffe im Steinkohlenteer begleitet und daraus auch hergestellt wird. Cumaron zeigt eine sehr indifferente Natur; es ist flüssig und besitzt einen Siedepunkt von 170—171°. Durch Mineralsäuren wird es unter Rotfärbung und Polymerisation verharzt. Inden kommt auch im Steinkohlenteer vor. Es stellt in reinem Zustande ein wasserhelles Oel dar, riecht naphthalinartig und besitzt den Siedepunkt 180°. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Inden verharzt.

Von anderen patentierten Verfahren, die bereits in meiner Abhandlung „Neuere Ersatzstoffe und Präparate der Lackbranche" mitgeteilt wurden, sind noch erwähnenswert: Die Darstellung von löslichen Harzpräparaten mittels Phenolen und Formaldehyd von Knoll & Co. (Ludwigshafen a. Rh.[2]) und L. Sarason (Berlin[3]), sowie von Friedr. Bayer & Co. Elberfeld.[4]) Bei letzterem Verfahren können an Stelle von Phenol seine Homologen, wie Kresole und an Stelle von Formaldehyd, dessen Polymolekularen oder Formaldehyd abspaltende Substanzen Verwendung finden; auch werden bei dieser Methode den gebildeten Phenolharzen Salze der hydroschwefligen Säure oder Alkalisalze der Formaldehydsulfoxylsäure beigefügt, um dadurch die Reaktion zum Stillstand zu bringen. Louis Blumer (Zwickau[5]) behandelt die in bekannter Weise erzeugten alkalilöslichen Phenolharze, sauer oder alkalisch mit Oxydationsmitteln, wie Persulfaten oder Perboraten. Die gewonnenen Produkte sind geruchlos und gegen Luft und Licht unempfindlich. Bei dem Verfahren von Heinr. Kunisch[6]) dient — behufs Herstel-

---

[1]) Chem. Rev. über die Fett- und Harzind. *20*. 1913. p. 24.

[2]) D. R.-P. Nr. 219209 und 219728 d. Chem. Zentralbl. 1910. I, p. 973 und 1075.

[3]) D. R.-P. Nr. 219570 d. Chem. Zentralbl. 1910. I, p. 974.

[4]) D. R.-P. Nr. 234744 vom 5. III. 1910.

[5]) D. R.-P. Nr. 217560 d. Chem. Zentralbl. 1910. I, p. 588.

[6]) Französ. Pat. Nr. 426568 für Heinr. Kunisch.



lung eines hellen und haltbaren Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd — Ammoniak als Kondensationsmittel und die Reaktion lässt man in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und event. Schwefelkohlenstoff vor sich gehen. Das erzielte Produkt unterwirft man einem Druck von 100 Atmosphären und erhitzt es auf über 130°, Ludwig Berend (Aachen[1]) ließ sich ein Verfahren zur Darstellung von weissen, in Alkohol, Aether, Azeton und Chloroform löslichen Kondensationsprodukten aus den Salzen aromatischer Amine mit Harzsäuren oder hochmolekularen Fettsäuren und Formaldehyd patentieren. Die harzsauren oder fettsauren Salze primär aromatischer Amine oder ihrer Kernsubstitutionsprodukte werden mit Formaldehydlösung oder polymerem Formaldehyd erhitzt.

(Fortsetzung folgt.)

[1]) D. R.-P. Nr. 222 512 d. Chem. Rev. über die Fett- und Harzind. 1910, H. 8, p. 198.

Klebstoffe und Bindemittel
(ausser Leim, Gelatine, Dextrin und Kitten.)

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Kausch-Berlin.

(Fortsetzung.)

2. Aus Eiweißstoffen (Kasein, Kleber usw.) hergestellte Klebmittel.

Lösungen, die das Albumin bei der Fixierung von Farbstoffen auf der Faser ersetzen können, entstehen aus durch Säuren oder Alkalien löslich gemachten Eiweißstoffen und Substanzen, die die Fähigkeit haben, die Abscheidung bezw. Gewinnung der gelösten Proteinate oder Peptone bei höherer Temperatur herbeizuführen, wie Kalkazetat, Chlorkalzium, Magnesiumazetat, Kalkzitronat, Chlormagnesium, Magnesiumzitronat, Tonerdeazetat oder Zinkoxyd, und Kochsalz und Kaliumsulfat. Ferner erhält man feste Körper, die in der Kälte vollkommen in Wasser löslich sind und Lösungen geben, aus denen sich bei höherer Temperatur die Eiweißstoffe unlöslich abscheiden, durch Eindampfen von Lösungen aus durch Säuren oder Alkalien löslich gemachten Eiweißstoffen und Salzen wie glykolschwefelsaure, glykolbernsteinsaure, salizylschwefelsaure, bernsteinschwefelsaure, glykolphosphorsaure, glyzerinphosphorsaure, glyzerinbernsteinsaure, glyzerinschwefelsaure, pyro, und metaphosphorsaure Salze der Alkalien, Erdalkalien, der Tonerde oder des Zinkoxyds und Kochsalz (Julius Hofmeier in Prag, D. R.-Patent Nr. 18 231).

Ein in Wasser unlösliches oder lösliches Eiweiß versetzt Christian Wilhelm Luther in Reval (Russl.) mit kaustischem Kalk oder dergl. und Wasser und erzielt so einen zum Leimen hygroskopischer, poröser organischer Stoffe geeigneten Leim (britisches Patent Nr. 21 774/1896, 16 432/1905).

Um einen nicht giftigen Klebstoff für nichtporöse Flächen (Papieretiketten usw.) zu schaffen, löst Plinatus einen Eiweißstoff eventuell ein Gemisch mit anderen und setzt ihm einen hygroskopischen Stoff (Glyzerin) zu (französisches Patent Nr. 375 767).

Die Erste Triester Reisschäl-Fabriks-Aktien-Gesellschaft macht Proteine oder solche enthaltende Stoffe dadurch löslich, daß sie die genannten Substanzen mit Wasser erhitzt oder kocht nach Zusatz von Persalzen (Perborat, Perkarbonat usw.) (französisches Patent Nr. 413 425).

Den breitesten Raum in dieser Gruppe nehmen zweifellos die aus Kasein, dem in der Milch enthaltenen Eiweißstoff ein.

Dem Gummiarabikum gleich klebend, dabei von angenehm süßlichem Geschmack und löslich in kaltem und warmem Wasser ist das Präparat, das nach Vorschrift der Patentschrift Nr. 37 074 durch Aufkochen von 20 kg Kandiszucker in 7 kg frischer Kuhmilch, Zusammenrühren dieses Gemisches mit 50 Kilo 36%igem Natronwasserglas und Eindampfen des Ganzen bis zu gewünschter Konsistenz entsteht (M. Strasser in Niederschönhausen b. Berlin).

Mittels Kaseinleims leimen E. Rauppach und L. Bergel in Zauchtel (Mähren) in der Weise, daß sie die zu reinigenden Flächen mit amerikanischen Kaseinleim bestreichen und trocknen lassen, worauf sie die Flächen mit Kalkbrei oder -milch überstreichen und sodann aneinander pressen (D. R.-Patent Nr. 66 202).

Ferner ist hier das Verfahren von Carl Wittkowsky in Berlin, gemäß welchem Kasein mit Kalk gemischt und dem Brei Wasserglas zugesetzt werden soll. Dieses besonders zum Aufleimen von Fournieren Verwendung findende Produkt wird auf die Oberflächen der miteinander zu verbindenden Holzblätter gebracht und diese dann durch Druck unter Erwärmen zusammengefügt (D. R.-Patent Nr. 60 156, österreichisches Patent Nr. 21 265, ungarisches Patent Nr. 43 553, französisches Patent Nr. 213 303, britisches Patent Nr. 8347/1891 und amerikanisches Patent Nr. 537 096).

Dieses Kaseinklebemittel kann man nach Angabe der Patentschrift Nr. 154 289 [österr. Patent Nr. 7564] (Franz Jeromin in Berlin) dadurch verbessern, daß man das mit dem Kalkhydrat, Wasser und Wasserglas zu mischende Kasein vorher bei gewöhnlicher Temperatur mittels einer zur Bildung des neutralen Kaseinats nicht hinreichenden geringen Menge Kalkhydratwasser zur Aufquellung bringt. Dadurch wird die Ergiebigkeit des Klebmittels erheblich erhöht.

Ferner erhält man einen Klebstoff, wenn man zu einer durch Kochen verdickten Lösung von Kasein, Rizinusöl und Leinöl Alaun, Kandiszucker und Dextrin zusetzt und das Gemisch bis zur Bildung eines homogenen Breis kocht, worauf noch Wasserglas zugegeben wird (J. Großpietsch in Breslau, D. R.-Patent Nr. 132 895).

Pulverförmig und in kaltem und heißem Wasser löslich ist das von William A. Hall in Bellows Falls (Vermont) aus Kasein, Alkali und Borsäure erzeugte Produkt (amerikanisches Patent Nr. 623 541).

Einen sehr guten und wasserfesten Klebstoff ergibt ein Gemisch von Kasein, Natriumphosphat, Natriumsulfit und Kalk W. A. Hall, französisches Patent Nr. 330 304, britisches Patent Nr. 6815/1901, amerikanisches Patent Nr. 684 545). Der Genannte mischte auch Kasein, Zinkoxyd, Ammoniak und Wasser (amerikanisches Patent Nr. 695 926).

Ferner gewinnt Hall durch Einwirkenlassen von Formaldehyd auf eine ammoniakalische Kaseinlösung einen für die Papierfabrikation in erster Linie geeigneten Klebstoff (amerikanisches Patent Nr. 653 237).

Endlich stellt Hall einen Kaseinklebstoff in der Weise her, daß er granuliertes Kasein in eine sehr konzentrierte Stärkelösung einbringt und damit verrührt. Eventuell kann man während des Mischverfahrens noch Alkali zusetzen (amerikanisches Patent Nr. 758064).

Ebenfalls körniges Kasein verarbeitet Andrew A. Dunham in New-York, indem er es mit tierischem Leim kombiniert (amerikanisches Patent Nr. 739657).

Um aus Kasein einen Klebstoff von hoher Bindekraft herzustellen, mischt Alexander Bernstein in Berlin der alkalischen Kaseinlösung-, Barium- oder Magnesiumchlorid sowie Wasserglas bei (D. R.-Patent Nr. 190658, österreichisches Patent Nr. 35054).

Ferner mischt Bernstein eine alkalische Kaseinlösung mit Wasserglas und einem Salz der Erdalkalien oder der Magnesiumgruppe (britisches Patent Nr. 19557/1906). Er erhält auf diese Weise einen Leimersatz.

Haltbar soll endlich das Produkt sein, das nach der Vorschrift der österreichischen Patentschrift Nr. 42743 (A. Bernstein in Berlin) dadurch erhalten wird, daß man Alkalikaseinat und eine Harzlösung miteinander in Gegenwart von Salzen der Flußsäure oder Kieselflußsäure in Verbindung bringt.

Thomas Alfred Haynes in Hoboken fand, daß man Kasein durch Mischen mit Natriumbikarbonat, Borax, Wasserglas und eventuell Wachs in einen Leinersatz überführen kann (britisches Patent Nr. 2781/1899).

Ferner will Haynes durch Kneten von Kasein mit Alkali einen Leimersatz schaffen (amerikanisches Patent Nr. 619040).

Schmierkäse und Kalk mischt Gustav J. Graendler in St. Louis (Miss.) und hebt das Gemisch bis zum Gebrauch in luftdicht schließenden Gefäßen auf (amerikanisches Patent Nr. 633834).

Flüssig ist der Kaseinleim von Hermann Bolder in Charlottenburg, der durch Behandeln von trockenem Kasein mit einer Borax- oder Ammoniaklösung unter eventuellem nachträglichem Zusatz von flüssiger Stärke entsteht (britisches Patent Nr. 19661/1897).

Weiterhin verarbeitet I. R. Hatmaker Kasein mit Bariumoxyd, Strontiumoxyd oder Bariumhydroxyd und Wasser zu stark bindenden Klebstofflösungen (französisches Patent Nr. 321 601).

Durch Zusetzen von Alkaliarsenat zu mit Tannin aus Milch gefälltem Kasein gewann Charles H. Bellamy in Philadelphia einen Kaseinleim (amerikanisches Patent Nr. 681 436). Ferner ließ sich der Genannte auch die Verarbeitung von animalischem oder vegetabilischem Eiweiß in der gleichen Weise in Amerika schützen (amerikanisches Patent Nr. 681 435).

Sehr dünne zu verschiedenen Zwecken verwendbare Kaseinlösungen erhält man nach Angabe der britischen Patentschrift Nr. 28257/1902 (Casein Company of America in New-York) aus dem Einwirkungsprodukt eines löslichen Oxalats auf Kasein.

Mit Lab gefälltes Kasein soll nach der amerikanischen Patentschrift Nr. 959348 (Mone R. Isaacs in Philadelphia) mit Natriumfluorid, einer alkalischen Substanz (Natriumbiborat) und Wasser einen zum Papierleimen und Gewebeappretieren geeigneten Klebstoff geben. Einer älteren Erfindung gemäß verwendete er in gleicher Weise Kasein in trockenem gepulvertem Zustande (amerikanisches Patent Nr. 838785).

Kasein wird nach Julius Talnau in Philadelphia durch Behandeln mit einem löslichen Alkali und Mischen mit einer Kampferlösung (Alkohol und Formaldehyd) in einen flüssigen sich nicht zersetzenden Leim übergeführt (amerikanisches Patent Nr. 852915).

Ferner hat man eine Kasein-Boraxlösung mit Viskose (Zelluloseanthogenat) zu einem Klebmittel vereinigt und diesem Asbest und Kaolin sowie Formaldehyd zugesetzt (Société Le Fibrocol, französisches Patent Nr. 349885).

Kaseinalkalilösung, Oel (Leinöl) und Teer (oder ein Kohlenwasserstoff) werden nach der amerikanischen Patentschrift Nr. 788857 zu einer als Klebstoff verwendbaren Emulsion verarbeitet (Gaston Amédée Thubé und Louis Preaubert in Nantes).

Abgerahmte Milch kondensiert Richard Heim in Canastota (New-York) und dampft sie nach Ansäuerung bis zur Trockene (amerikanisches Patent Nr. 1018559). Auf diese Weise gelingt es, ohne vorherige Abscheidung des Kaseins Milch direkt in einen Klebstoff überzuführen.

Louis Morache stellt einen Klebstoff für Porzellan, Glas oder Metall in der Weise her, daß er Zement mit Kasein, Bluteiweiß oder analogen, Albumin enthaltenden Stoffen mischt (französisches Patent Nr. 403260).

Die kleberhaltigen Abwässer von der (Weizen-) Stärkefabrikation verarbeitete Arthur S. Hoyt in Broklyn in der Weise auf ein für verschiedene Zwecke geeignetes Produkt, daß er die noch darin enthaltene Stärke absitzen ließ und die gleichzeitig resultierende, Eiweißstoffe enthaltende Lösung mit einem Eiweißkoagulationsmittel (Alaun) behandelte oder zur Trockene abdampfte (amerikanisches Patent 709544 und Nr. 710461).

Kleber wird durch Behandeln mit gasförmiger schwefliger Säure nach Vorschlag von Dr. E. Donath in Leipzig in einen das Dextrin übertreffenden Klebstoff übergeführt (D. R.-Patent Nr. 172610, österreichisches Patent Nr. 27795).

Den Kleber, der von der Stärke getrennt worden ist, kühlt Louis Alphonse Morel in Paris ab, glättet und trocknet ihn auf Horden (amerikanisches Patent Nr. 698534).

Durch Fermentation von Kleber gelangt Herbert John Haddon in London zu einem Leimersatz (britisches Patent Nr. 22697/1903).

M. A. Hocquet vereinigt unter gelindem Erwärmen Gliadin (aus Kleber), Alkohol, Türkischrotöl (Natriumrizinussulfonat) und Formaldehyd zu einem besonders für Leder und Holz zu verwendenden Klebstoff (französisches Patent Nr. 351 287).

Die Rückstände von der Stärke-(Maisstärke-) fabrikation behandeln Thomas B. Osborne in New Haven (Conn.) und Robert W. Cornelison in Bloomfield (N.-J.) mit Alkalilösung, filtrieren den unlöslichen Rückstand ab, füllen das Zein der Lösung und behandeln den Niederschlag mit Alkalilösung. Es resultriert eine konzentrierte als Klebstoff verwendbare Lösung (amerikanisches Patent Nr. 691966).



Blutfibrin löst Julius Hofmeier in Wien verdampfte die Lösung zur Trockne, löste den Rückstand in Wasser und versetzte die neuerliche Lösung mit einem Koagulationsmittel (Chromat, Kaliumferricyanid) (amerikanisches Patent Nr. 682326).

Aus Keratin (gewonnen durch Behandeln von Hornspänen mit Lauge und Kartoffelmehl und eventuell Wasserglas erzielt Julius Wezel in Leipzig einen Leimersatzstoff (britisches Patent Nr. 23250/1900).

Hier sind schließlich noch diejenigen Verfahren zu nennen, gemäß welchen Leim mit verschiedenen anderen, eventuell auch Klebstoffe darstellenden Substanzen auf Bindemittel verarbeitet wird.

Ein trockenes Produkt stellt das Klebmittel nach John H. Day in Albany (New York) dar, das durch Verdampfen der Flüssigkeit einer Paste aus Mehl, Leim und Alkohol und Mahlen des so entstehenden Produktes entsteht (britisches Patent Nr. 14214/1889).

Ferner mischte Saunders Methylaether, Schwefelkohlenstoff, Rohguttapercha, Leim und Kautschuk zu einem Klebstoff (britisches Patent Nr. 1727/1890).

Für Buchbindereizwecke eignet sich das Gemisch von Leim, Zucker, Chlorkalzium, Gummilösung und Glyzerin (Hugh G. Smiley in Chicago, amerikanisches Patent Nr. 556700).

Ferner vereinigt James Howden in Glasgow (britisches Patent Nr. 3073/1897) Leim, Pêchers natürlichen Gummi (?), Glyzerin, Eisensulfat, Gerbsäure und Soda zu einem Dichtungs- und Bindemittel.

Durch Mischen von gelöstem Leim, Schwefel, Bariumsulfat, Alaun, Kollodium, Schwefel-, Essig- (Eisessig), Salpeter- und Ameisensäure erzielen Daniel Forbes und Seldon Weymouth in Bristol ein für Radreifen geeignetes Bindemittel (britisches Patent Nr. 18864/1896).

Besonders in Stiftform als Klebstoff gut verwendbar ist das aus Leim, Glykose, Glyzerin, Ammonnitrat, Essigsäure oder Karbolsäure und einem ätherischen Oel gewonnene Produkt (britisches Patent Nr. 17195/1896, John Adam Link in Washington).

Zum Befestigen von Kanevasüberzügen auf Holz- oder Metallkugeln eignet sich nach Elmer. E. Hawes in Providence (Rhode Island) ein Gemisch von Teer, Harz, Leim, Essig, Salz und Mehl, das erhitzt worden ist (amerikanisches Patent Nr. 501937).

Ewald Tessen in Rostock erhitzt Leim oder Gelatine, verseift das darin befindliche Fett mit Kalihydrat, setzt trockenes Chlormagnesium und schließlich Kaliseife zu. Das erhaltene Produkt gibt mit Farbstoff gute Leimfarben (amerikanisches Patent Nr. 505615).

Ein sogenanntes Beizpulver, eine Substanz, die vor dem Aufbringen der Malerei auf Wände aufgebracht wird, erhält man nach der Erfindung von Kochen & Beck in Krefeld dadurch, daß man eine in gewöhnlicher Weise durch Quellen und Kochen von Leim erhaltene Lösung tierischen Leimes so weit mit kalzinierter Soda oder Alaun versetzt, bis eine fast trockene Masse entsteht, die nach völligem Erhärten gepulvert wird (D. R.-Patent Nr. 106723 und 110785).

Setzt man einer Formaldehydleimlösung vor dem Erstarren flüchtige Säuren, wie Essig-, Salz-, Salpetersäure oder dergleichen zu, so entsteht nach Angabe der Patentschrift Nr. 131494 (Dr. D. Morck in Wiesbaden) ein beim Aufbewahren flüssig bleibendes, bzw. sich durch gelindes Erwärmen wieder verflüssigendes Klebmittel.

Elastisch und das Rutschen der Treibriemen verhindernd ist der Riemenscheibenbelag, der aus einem Gemisch von Faserstoffen, Leim, Mehl, Alaun, Soda, Borax, Terpentin und Glyzerin besteht (Firma Josefine Wurbs in Tetschen a. E., D. R.-Patent Nr. 153480).

Einem 3—4 Prozent Schwefel enthaltenden Leim erhält man nach dem Vorschlage von Wladimir Sadikoff in St. Petersburg durch Behandeln von Leim oder Leim gebenden Stoffen mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Alkalien, Erdalkalien oder deren Salzen unter gelindem Erwärmen (D. R.-Patent Nr. 192344).

Harz, Seife, Leim, Formaldehyd, Glyzerin und stärkehaltiges Material, sowie ein Oel und Wasser ergeben nach Claude Kennedy Mills in London (A. W. Harrington Company in New-York) einen für Papiermaché zu empfehlenden Leim (britisches Patent Nr. 9652/1908).

Um Leim (Fischleim), Gummiarabikum oder dergleichen zum Leimen von Porzellan usw. verwenden zu können, ohne einen braunen Rand an der Klebstelle befürchten zu müssen, versetzt Otto Ring die Klebmittel mit Pigmentfarbstoffen (Schwarz, Weiß, Rot, Blau, Gelb) (französisches Patent Nr. 436343).

Leim, Zucker, Wasser, Wasserglas, Alaun, Salicylsäure und eine antiseptische Substanz mischt Alfred H. Thieme in Springfield (Mass.) (amerikanisches Patent Nr. 737529).

Ein Bindemittel für (Leim-) Farben gewinnt John Claun in Hamburg aus Leim, Oel und Mehl (britisches Patent Nr. 13004/1894).

Zum Zusammenleimen von Holz (Furnieren) empfiehlt Joh. Heinrich Julius Bartels in Waterloo (England) ein Gemisch von Leim, Leinsamen und Wasserglas. Eventuell löst er den Leim in schwachem Kalkwasser (amerikanisches Patent Nr. 725816).

Zum Vereinigen von keramischen Scherben und dergleichen empfiehlt Charles Myers in Akron (Ohio) das giftige Gemisch von Leim, Sublimat und Strychnin (amerikanisches Patent Nr. 624521).

Essig, Leim, Dextrin, Terpentin und Gummi sind die Bestandteile des Klebmittels von Jacob W. Wachter in Washington (Col.) (amerikanisches Patent Nr. 634047).

Ein Leimpulver resultiert, wenn man Leim in Wasser quellen läßt, kocht, mit Alaun (Soda) versetzt, das Ganze trocknet, pulverisiert und mit Alaun und Kaliseife versetzt (Ludwig Beeck in Crefeld, amerikanisches Patent Nr. 644889).

Herman Arledter in Garston vereinigt Harz- und Leimlösungen mit einem Phenol oder Phenanthen zu einem Klebmittel für alle möglichen Stoffe (britisches Patent Nr. 1049/1903).

Ein Gemisch von reinem Chondrin und reinem trocknen, gepulverten Glutin entsteht, wenn man nach dem Vorschlage von James Millor Nell in Toronto (Ontario) Leimlösung mit einer Säure (Salz-, Essigsäure) zwecks Abscheidung des Chondrins versetzt, letzteres abfiltriert, die Lösung alsdann mit Alkohol zwecks Abscheidung des Glutins behandelt und sodann das getrocknete Glutin und das Chondrin mischt (amerikanisches Patent Nr. 1023523).

Durch Behandeln von Gelatine mit Kreosot oder dessen Bestandteilen resultiert nach Angabe der britischen Patentschrift Nr. 23030/1907 ein als Klebmittel geeignetes Produkt (William Henry Perkin und Whipp Brothers und Tod Limeted in Manchester).

3. Aus Seepflanzen und Moosen hergestellte Klebstoffe.

Seepflanzen (Fucoiden, Florideen, Zoosporeen, Carraghen usw.) werden nach dem Vorschlage von Thomas James Smith bzw. der Firma „Improvements in the Extraction of Mucus or Mucillage from Sea Weed and other Marine Plants and in the Praeparation and Employment of the same", mit heißem oder kaltem Wasser, eventuell unter Zusatz von Alkohol, Kalk, Soda oder dergleichen zwecks Erzielung eines Klebstoffes extrahiert (britisches Patent Nr. 673/1879).

Eine durchsichtige, klare, geruchlose und haltbare Flüssigkeit von außerordentlicher Klebkraft wird nach Ignaz Besele in Worms (D. R.-Patent Nr. 61703) durch Kochen von Carragheenmoos in einer Pottaschelösung, Eindampfen und Filtrieren der Lösung und Zusetzen von erwärmtem Natronwasserglas, Candis und Glycerin hergestellt.

Klare Agarlösungen sollen nach dem Vorschlage von M. Maetschke in Berlin (D. R.-Patent Nr. 148480, österreichisches Patent Nr. 15826, französisches Patent Nr. 330595, britisches Patent Nr. 11625/1903) dadurch erhalten werden, daß man Agar-Agar mit den notwendigen Mengen Wasser und einer organischen Säure unter Druck erhitzt, wobei der Säurezusatz 1,5 Prozent der trocknen Agarsubstanz nicht übersteigt.

Albert L. Martin in Clinton (Jowa) kocht Carragheen, filtriert und konzentriert den erhaltenen Extrakt (amerikanisches Patent Nr. 742124).

Ferner lassen sich nach Stolle & Kopke in Rumburg (Böhmen) aus unlöslichen Gummiarten, Algen, Flechten und dergleichen lösliche Produkte erzielen, wenn man die genannten Stoffe in verdünnten Perboratlösungen quellen läßt und dann kocht (D. R.-Patent Nr. 204361, schweizerisches Patent Nr. 42647, britisches Patent Nr. 1353/1908, amerikanisches Patent Nr. 900274, Ferdinand Fritsche in Rumburg).

Ebenfalls Carragheen verarbeiten H. Bruhn und Timpke auf einen in der Malerei verwendbaren Leim, indem sie die genannte Substanz trocknen, erhitzen auf 170° und mahlen, worauf das Pulver mit einer geringen Menge Soda gemischt wird. Bei Benutzung wird der Leim mit dem Farbstoff gemischt und mit kochendem Wasser behandelt (französisches Patent Nr. 381323).

Als Ersatz für Leder-, Knochen- und Knorpelleim soll ferner der Leim dienen, der nach Angabe der Patentschrift Nr. 222513 (J. Stocker und F. Lehmann in Berlin) in folgender Weise hergestellt wird. Seetang, Agar-Agar oder andere Meeresalgen werden im Wasser zum Quellen gebracht und die filtrierte Lösung wird unter Zusatz einer schwachen Säure (Essigsäure und eines Gerbstoffes [Tannin]) längere Zeit erwärmt bzw. zum Kochen erhitzt und dann erstarren gelassen. Zweckmäßig werden die zur Verwendung kommenden Algen in getrockneter, pulverisierter Form verwendet, ohne den Zellstoff der Pflanze von den in ihr enthaltenen Kolloidstoffen zu trennen. Später ersetzten die genannten Erfinder den Gerbstoff durch Klebstoffe wie Dextrin, wodurch das Produkt billiger und löslicher wird (D. R.-Patent Nr. 226005, österreichisches Patent Nr. 52611, französisches Patent Nr. 408240, britisches Patent Nr. 26231/1909).

Setzt man zu einer aus Seetang mit Soda oder Pottasche gewonnenen Lösung Kalkmilch oder Kalkwasser zu, so resultiert nach dem Vorschlage von Ernest Herrmann in Paris ein pulverförmiger, wasserlöslicher Klebstoff, der für Gewebeappretur, Fädenschlichtung, Leimfarbenherstellung usw. Verwendung finden kann (D. R.-Patent Nr. 145916).

Behandelt man Agar-Agar mit Ozon, so gewinnt man nach H. Hey in Halberstadt ein leicht in heißem Wasser lösliches, beim Erkalten keine Knötchenbildung zeigendes Klebemittel (D. R.-Patent Nr. 155741).

Ein festes Produkt in Form von Täfelchen aus Algen gewinnt Léon Cerf dadurch, daß er einen Algenextrakt mit Stärke mischt und auf mit Oel überstrichenen heißen (Metall-) Platten in dünnen Schichten unter 100° C. trocknet (französisches Patent Nr. 317942).

Zwecks Gewinnung von Alkalitangaten, die sich zur Herstellung von Klebmitteln geeignet erwiesen, behandelt A. Krefting in Christiania Tang nach eventueller Auslaugung mit Wasser und Säure mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien (D. R.-Patent Nr. 95185 und 101399).

Weiterhin wird Tangsäure dadurch in ein trocknes, neutrales, wasserlösliches Klebmittel übergeführt, daß man die in übliche Weise gewonnene Tangsäure warm preßt und in zerkleinertem Zustand der Einwirkung von Ammoniakdämpfen solange aussetzt, bis die Säure in Ammoniumtangat übergegangen ist, worauf dieses zwecks Entfernung überschüssigen Ammoniaks getrocknet wird (Société Française la Norgine in Paris, D. R.-Patent Nr. 182827, Ernest Herrmann in Paris, österreichisches Patent Nr. 32442, britisches Patent Nr. 9622/1906, amerikanisches Patent Nr. 872179).

(Schluß folgt.)

Referate.

Dr. C. Piest: Beiträge zur Kenntnis der Zellulose. Zeitschrift für angew. Chemie 1913, S. 24.

2prozentige Lösungen von Nitrozellulose werden nach mehrmonatlichem Stehen dünnflüssiger, die Viskosität wird geringer. Die geringere Viskosität nach dem Stehen ist nicht auf das Niedersinken grob suspendierter Teilchen zurückzuführen Sie wird bewirkt durch geringe Verunreinigungeu der Nitrozellulose, wie Ester der Oxyzellulose, welche durch stärkeres Bleichen der Baumwolle oder durch den Waschprozeß der Nitrozellulose entstehen. Je dickflüssiger Nitrozelluloselösungen sind, um so mehr werden sie durch einen Zusatz von dünnflüssigen Nitrozelluloselösungen in ihrer Viskosität verringert im Vergleich zu der berechneten Viskosität der Mischung. Dickflüssige und dünnflüssige gleichartige Lösungen (2prozentige und 1prozentige) derselben Nitrozellulose miteinander gemischt, weichen nur wenig von der berechneten Viskositätszahl ab. Im allgemeinen werden Nitrozelluloselösungen um so dünnflüssiger, je stärker die Baumwolle gebleicht ist, je höher die Kupferzahl der zur Herstellung benutztzen Baumwolle ist. Es genügt zuweilen eine Kupferzahl von 1,5 bis 2 der Baumwolle, um dünnflüssige Azetonlösungen der Nitrozellulose zu erhalten. Aetheralkohollösungen der Nitrozellulose sind dickflüssiger als Azetonlösungen.

S. W. Macdonald (Zeitschrift Schieß- und Sprengstoffwesen



1911, S. 389) hat bei Lösungen derselben Kollodiumwolle verschiedene Viskosität erhalten. Er führt die Veränderung der Viskosität auf die Mitwirkung des Lichtes zurück. Im zerstreuten Tageslicht des Zimmers verringerte eine Lösung von Kollodiumwolle in Azeton ihre Viskosität innerhalb sieben Tagen auf die Hälfte, während dieselbe Lösung im Dunkeln nur eine ganz geringe Abnahme zeigte. Piest hat nachgewiesen, daß nicht nur das Licht, sondern auch die Gegenwart von Nitrooxyzellulose auf die Viskosität von Nitrozelluloselösungen von Einfluß ist. Die Abbauprodukte der Zellulose, die β-Oxyzellulose, sind die Ursache, daß aus stärker gebleichten Baumwollen hergestellte Nitrozellulosen dünnflüssige Lösungen mit geringer Viskosität geben. Bei der Bleichung von Baumwolle mit Chlorkalk oder allgemein bei der Behandlung von Zellulose mit Oxydationsmitteln entsteht Oxyzellulose. Mit verdünnter Natronlauge können aus der Oxyzellulose Bestandteile gelöst werden. Man hat daher eine in verdünnter Natronlauge unlösliche α-Oxyzellulose und eine darin lösliche β-Oxyzellulose angenommen. Letztere besteht aus Abbauprodukten verschiedener Zusammensetzung und enthält mehr Sauerstoff als die Zellulose. Die β-Oxyzellulose hat saure Eigenschaften, besitzt bedeutendes Reduktionsvermögen und ist die Ursache, daß stärker gebleichte Baumwolle durch Methylenblau und andere Farbstoffe angefärbt wird. Je stärker Zellulose mit Oxydationsmitteln behandelt wird, desto mehr β-Oxyzellulose und desto weniger α-Oxyzellulose entsteht. Die Bezeichnung β-Oxyzellulose ist ein Sammelname für alle in Natronlauge löslichen Abbauprodukte. Die Menge der Abbauprodukte ist umso größer, je stärker die Zellulose oxydiert wurde. Diese Abbauprodukte (β-Oxyzellulose) haben verschiedenes Reduktionsvermögen je nach der Stärke der Oxydation und der Einwirkung der Natronlauge. Sie sind in alkalischer Lösung leicht zersetzlich. Infolge Zertrümmerung der Faser wird die α-Oxyzellulose leichter von chemischen Reagentien angegriffen als die ursprüngliche Baumwolle.

Wird stärker gebleichte Baumwolle mit der Kupferzahl 9 mit verdünnten Alkalien (Natronlauge) behandelt, so erhält man eine α-Oxyzellulose mit der Kupferzahl 2, welche sich gegen Chlorzinkjodlösung, Kongorot, Methylenblau und Neßlers's Reagens fast ebenso verhält wie normal vorbereitete Baumwolle. Die geringe Viskositätszahl der Zellulosekupferoxydammoniaklösung nach Ost läßt darauf schließen, daß diese α-Oxyzellulose noch geringe Mengen von Abbauprodukten der Zellulose enthält. Man kann demnach die α-Oxyzellulose als unveränderte Zellulose ansehen, die noch geringe Mengen von Abbauprodukten (entstanden durch Oxydation) enthält.

Bei der Einwirkung von Säuren auf Zellulose entsteht Hydrozellulose, welche einen in verdünnten Alkalien unlöslichen Bestandteil enthält, den Verfasser mit α-Hydrozellulose bezeichnet und welcher als unveränderte Zellulose betrachtet werden kann, die noch geringe Mengen von Abbauprodukten der Zellulose enthält. Die in Natronlauge löslichen Bestandteile sind Abbauprodukte der Zellulose, welche je nach Art der Herstellung der Hydrozellulose verschiedene Zusammensetzung haben. Die α-Hydrozellulose wird von Alkalien stärker angegriffen als Baumwolle, vielleicht infolge ihrer Struktur und pulverförmigen Beschaffenheit. Nach dem D. R.-P. 193112 wird Zellulose mittels konzentrierter Mineralsäure in Azidzellulose übergeführt, welche durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure in Dextrose umgewandelt wird. Durch die Einwirkung von Säuren kann die

Zellulose $C_{36}H_{60}O_{30}$ abgebaut werden zu
Hydrozellulose $C_{36}H_{62}O_{31}$ diese zu
Azidzellulose $C_{36}H_{62}O_{31}$ und diese zu
Dextrose $C_{36}H_{72}O_{36}$.

Verfasser fand, daß beim Kochen von Baumwolle mit 30prozentiger Natronlauge sich Abbauprodukte der Zellulose bilden, welche in verdünnter Natronlauge löslich sind und saure Eigenschaften besitzen. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Neutralisieren mit Säuren die Azidzellulose, welche Bumcke und Wolffenstein (Ber. 1899 S. 2500) isoliert hatten und welche geringes Reduktionsvermögen besitzt. Der Rückstand, welchen Verfasser α-Zellulose nennt, besteht aus unveränderter Zellulose, die nach Bestimmung des Alkalioxydkupfers (siehe Kupferzahl) zu urteilen, etwas merzerisiert ist und welche noch geringe Mengen von Abbauprodukten enthält, denn die Viskosität der Zellulosekupferoxydammoniaklösung nach Ost ist etwas niedriger geworden als die des Ausgangsmaterials.

P.

Dr. C. Piest: Ueber die Bestimmung des Bleichungsgrades von Baumwolle. Zeitschrift f. ang. Chemie, 1912, S. 2518.

Für viele Fabrikationszweige ist die Bestimmung des Bleichungsgrades von Baumwolle und Holzzellulose von Wichtigkeit. Verfasser hat die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Bleichungsgrades geprüft; in Betreff der Ausführung der Untersuchungen sei auf die Abhandlung verwiesen. Zu den Untersuchungen wurde normal vorbereitete Nitrierbaumwolle verschiedener Firmen, mehr oder weniger stark gebleichte, mit Alkali behandelte Nitrierbaumwollle und Hydrozellulose benutzt. Der Bleichungsgrad kann ermittelt werden durch die Bestimmung des Holzgummigehalts, der Kupferzahl, der Säurezahl nach Vieweg, der Kupfersulfatzahl und der Viskosität nach Ost. Wenn bei der Vorbereitung der Nitrierbaumwolle auch nicht so starke Natronlauge verwendet wird wie bei der Mercerisation, so kann doch ein niedriger Holzgummigehalt die Verwendung von überschüssiger Natronlauge vermuten lassen. Bei mercerisierter Baumwolle wurde nur 0,2% Holzgummi gefunden. Obgleich die Kupferzahl durch einen wachsenden Gehalt der Baumwolle an Xylan ($C_5H_8O_4$) beeinflußt wird, so wird doch eine erhöhte Kupferzahl bei normal vorbereiteter Baumwolle eine stärkere Bleichung anzeigen. Die Werte für Alkalioxydkupfer liegen bei mercerisierter Baumwolle höher, bei Hydrozellulose sehr niedrig und sind bei stärker gebleichten Baumwollen nicht wesentlich anders als bei normal vorbereiteten. Bei letzteren beträgt das Alkalioxydkupfer etwa 0,5%. Diese Zahl schwankt bei normal vorbereiteten Baumwollen so wenig, daß man, um Vergleichswerte zu erhalten, sie nicht von der Kupferzahl in Abzug zu bringen braucht. Saure Abbauprodukte entstehen: a) bei der Behandlung der Zellulose mit Oxydationsmitteln. Es bildet sich Oxyzellulose; b) bei der Einwirkung von Säuren auf Zellulose. Es entsteht Hydrozellulose; c) durch Einwirkung von Alkalien auf Zellulose. Die Säurezahl gibt die Menge der sauren Abbauprodukte an, gemessen durch $^1/_2$ normal Natronlauge. Da die $^1/_2$ normal Natronlauge an sich schon beim Kochen zersetzend auf Zellulose einwirkt und verschiedenartige Abbauprodukte mit verschiedenem Säuregehalt entstehen, so ist die Bestimmung der Säurezahl in normal vorbereiteter Baumwolle unsicher. Immerhiu läßt eine höhere Säurezahl auf Behandlung der Baumwolle mit stärkeren Bleichmitteln oder stärkeren Säuren schließen. Behandlung mit stärkeren Alkalien gibt sich durch niedrige Säurezahl zu erkennen. Die Unterschiede sind bei der Kupfersulfatzahl nicht sehr groß, so daß kleinere Unterschiede im Bleichungsgrad durch die Kupfersulfatzahl nicht erkannt werden können. Chemisch unveränderte Zellulose, wie sie in Rohbaumwolle, normal vorbereiteter und in mercerisierter Baumwolle vorliegt, hat hohe Viskositätszahlen nach Ost (Zellulosekupferoxydammoniak-Lösungen). Oxyzellulose, Hydrozellulose und alkalisierte Zellulose liefern niedrige Viskositätszahlen. Wird die Zellulosekupferlösung nach 5 Tagen mit Wasser verdünnt und liegt die Viskosität über 10, so kann man annehmen, daß die normal vorbereitete Baumwolle noch nicht durch Oxydationsmittel, Säuren oder Alkalien angegriffen ist. Liegt die Viskositätszahl niedriger, so ist die Zellulose schon in geringem Grade angegriffen.

P.

Dr. P. Krais: Ueber die Einschrumpfung der Baumwolle bei der Behandlung mit Natronlauge. Zeitschrift f. ang. Chemie 1912, S. 2649.

Der höchsten Einschrumpfung der Baumwolle ohne Spannung entspricht auch der höchste Mercerisationseffekt. Verfasser hat die Verhältnisse geprüft, welche Einfluß auf den Grad der Einschrumpfung haben. Von Wichtigkeit ist: 1. Die Konzentration der Lauge, 2. die Temperatur, 3. die Qualität der Baumwolle, ihre Spinn- und Webart. Eine Natronlauge von 40° Bé wurde mit destilliertem Wasser auf 15, 20, 25, 30 und 35° Bé (bei 20° C. gemessen) verdünnt. Auf je 250 ccm dieser Laugen verwendete Verfasser insgesamt etwa 50 g Baumwollgarn, das vorher mit Soda ausgekocht, gewascheu, abgeschleudert, durch 1%ige Türkischrotlösung genommen, wieder abgeschleudert und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet war. Je ein Strang von vier Garnsorten wurde ohne Spannung (immer alle vier zusammen) mit der Lauge behandelt, ausgewaschen und dann die Länge gemessen und zwar (wie die Originale) mit 1 kg Belastung. Krais fand, daß bei Maco-Garn mit Natronlauge von 25° und 35° Bé bei 10° C. die größte Schrumpfung und zwar 31,3% erzielt wurde. Bei der gleichen Garnqualität sind die Unterschiede zwischen einfachem und doppeltem Garn gering zum Vorteil des einfachen. Für die Stückmercerisation ist dies von Interesse, weil meist das einfache Schußgarn auf der rechten Seite des Baumwollsatins mit dem Mercerisierglanz ausgestattet wird. Zusätze zur Natronlauge, wie Alkohol, Methylalkohol, Azeton, Glyzerin, Dextrin, gereinigter Traubenzucker, ferner Sättigung der Natronlauge mit kalzinierter Soda, Kochsalz, kalziniertem Glaubersalz, Chlorkalium, wirken schädlich und bewirken eine geringere Schrumpfung des Baumwollgarnes als Natronlauge ohne Zusätze. Für die Wiedergewinnung der Natronlauge ist zu beachten, daß eine Anreicherung der Natronlauge an Dextrin und Soda vermieden und daß von Zeit zu Zeit die Zusammensetzung der Natronlauge und ihre Mercerisierkraft geprüft werden muß.

Piest.

P. Goldberg: „Bestimmung des Kautschukgehaltes in Kautschukwaren unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmungen des Verbandes Deutscher Elektrotechniker für Normal-Gummidrähte“. (Chemiker-Ztg Cöthen XXXVII Jahrg. 1913, Nr. 9, S. 85—86.)

Bei der Veraschung treten chemische Veränderungen ein, teils infolge der hohen Glühtemperatur, teils infolge der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffes und der reduzierenden Wirkung des abgeschiedenen Kohlenstoffes. Diese chemischen Veränderungen kann man verhindern, wenn man die Veraschung entweder im Vakuum oder in der Atmosphäre eines indifferenten Gases ausführt. Am besten hat sich hierfür Stickstoff bewährt. Schon Temperaturen von etwa 400° C bewirken die Bildung von Zersetzungsprodukten des Kautschuks, die leicht flüchtig sind. Es kann unter diesen Bedingungen weder eine Oxydation, Reduktion, Abscheidung von Kohlenstoff noch Umsetzung eines Sulfides in ein Oxyd vor sich gehen. Für die Ausführung des Verfahrens gibt Goldberg folgende Vorschrift an: 1 g des mit Aceton extrahierten und bei 50—60° C getrockneten Materiales wird in einem tarierten Porzellanschiffchen abgewogen, das Schiffchen in ein an beiden Enden offenes etwa 50 cm langes Glasrohr gebracht. In das eine Ende des Rohres, das mit einem Stickstoffbehälter verbunden ist, wird getrockneter Stickstoff eingeleitet. Sobald die Luft aus der Röhre vollständig verschwunden ist, wird das Schiffchen im Rohr mit kleiner Flamme erhitzt. Der

Kautschuk schmilzt, zersetzt sich und destilliert. Die hierbei entstehenden Dämpfe werden mit einer am anderen Rohrende verbundenen Wasserstrahlluftpumpe abgesaugt. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen gewogen. Die weitere Berechnung des Kautschuks geschieht genau nach den Vorschriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker. Während die Kautschukbestimmung nach den bisherigen Methoden 1—2 Tage dauert, erfordert die Ausführung dieses Verfahrens nur etwa 20 Minuten. Dieses Verfahren ist nicht ohne weiters anwendbar, wenn in den Mischungen leicht Kohlensäure abgebende Carbonate, wie Magnesiumcarbonat, oder wie in den roten Mischungen leicht zersetzliche Sulfide wie Goldschwefel und Zinnober sich befinden. Im ersteren Falle leitet man die Destillationsgase durch eine mit Alkali gefüllte Waschflasche und bestimmt hier die entwickelte Kohlensäure. Ist Goldschwefel in der Mischung vorhanden, so tritt die Umwandlung in das Trisulfid ein. Man kann den hierdurch bedingten Fehler in der Weise korrigieren, daß man den Rückstand mit einem Alkalisulfid behandelt, das Antimon elektrolytisch oder maßanalytisch bestimmt und das Trisulfid auf Pentasulfid umrechnet. Dr. R. Ditmar.

Ward: Die Fabrikation des Kunstkorkes. (Neueste Erfindungen und Erfahrungen, Wien.)

Als Grundstoff dient meistens gemahlener Naturkorkabfall, ferner gekörnte oder pulverisierte Altkorke, Zellulose in der verschiedensten Form. Die Wahl des Bindemittels ist schwieriger und muß sich nach dem Zweck richten; bei Flaschenkorken darf man z. B. kein öliges Bindemittel verarbeiten; hier verwendet man Kautschuk-, Guttapercha- und Zelluloselösungen, sonst auch Stärkemehl, Leinöl, Teer, Kasein, Nitrozellulose, Eiweiß, Viskose, Blut, Pech, tierischen und Pflanzenleim, Zelluloid etc. — Einen alkoholbeständigen Kunstkork erhält man, wenn man einer aus 100 T. Korkschrot, 100 T. 4%iger Viskoselösung, 6 T. Mineralöl und 15 T. Glyzerin bestehenden Masse 6 T. Zinkoxyd oder andere Schwermetalloxyde innig beimengt, diese Massen (evtl. unter Säurezusatz) zunächst 1 bis 2 Tage bei Zimmertemperatur nach dem Einpressen in die Formen sich selbst überläßt und sie hierauf unter allmählicher Temperaturerhöhung völlig trocknet. — Zur Herstellung von sog. Suberit bindet man den zerkleinerten Kork mit Nitrozellulose, welche in Alkohol und Aether gelöst ist und der zum Geschmeidigmachen der Masse geruchloses Fett, nicht trocknendes Oel beigemischt wird; diese Masse wird in Formen gebracht, welche durchlocht und mit Drahtgewebe ausgekleidet sind und so lange unter Druck gelassen, bis ein großer Teil des Lösungsmittels der Nitrozellulose verdunstet ist und beim Oeffnen der Preßform die Masse ihre Form behält. Auch aus Korkmehl, Kasein und gelöschtem Kalk wird Suberit hergestellt. — In dem weiteren Teile des Aufsatzes wird über einige andere Patente betr. Herstellung von Kunstkork referiert. -s.

Ditmar: Die Wege zum künstlichen Kautschuk. (Die Naturwissenschaften.)

Vom Steinkohlenteer gehen die Elberfelder Farbenfabriken aus, indem das im Mittelöl und im Schweröl sich findende p-Kresol in Isopren verwandelt wird. Aus kaukasischem Petroleum gewinnt die gleiche Firma Erythren. — A. Heinemann benützt einmal ein Gemisch von Azetylen, Aethylen und Methylchlorid, ein anderes Mal Stärke als Ausgangsmaterial. — W. H. Perkin jr. in Gemeinschaft mit Fernbach benützt Stärke bezw. daraus hergestelltes Fuselöl. — Harries geht vom Alkohol aus, verwandelt diesen in Essigsäure, diese in Azeton, weiter in tertiären Amylalkohol und dann über Trimethyläthylen in Isopren. — J. Blum unterwirft Torf mit Wasser bei einer Temperatur von 60° C. der Fermentation und erhält eine Masse, in der sich Isopren vorfindet. — Die vom Terpentinöl ausgehenden Verfahren benützen ein verhältnismäßig teures Verfahren, das überdies kaum genügen würde, um den großen Bedarf zu decken. — Azeton liefert bei der Behandlung mit Natrium ein Paraffinglykol, das Tetramethyl-äthylenglycol, das nach seiner Krystallform (πίναξ-Tafel) auch Pinakon genannt wird. Erhitzt man dieses Pinakon mit geringen Mengen von Schwefelsäure oder aromatischen bezw. aliphatischen Sulfosäuren, so erhält man β-γ-Dimethylerythren, welches durch Polymerisation in den sehr labilen entsprechenden homologen Kautschuk übergeht. — Aus einem Begleiter der Terpentin- und Kienöle, dem Nopinen, stellt Schering-Berlin das Isopren her. Die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe zu Kautschuk erfolgt auf die verschiedenste Art. Die Autopolymerisation eignet sich infolge ihrer langen Dauer nicht für den Großbetrieb. Für letzteren kommen in Betracht die Wärmepolymerisation, die Polymerisation durch elektrische Energiequellen, die Polymerisation durch den Einfluß gewöhnlich für indifferent geltender Substanzen wie z. B. Stärke, Eiweiß, Harnstoff, Glyzerin, Kautschuk selbst etc., die Polymerisation durch katalytisch wirkende Substanzen, die Polymerisation durch Enzyme, Bakterien, metallorganische Verbindungen (insbes. Alkylverbindungen der Alkali-, Erdalkalimetalle oder des Magnesiums), ferner die Polymerisation durch Zusatz von Schwefel oder durch Emulgieren der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe in viskosen Flüssigkeiten, die Polymerisation durch Anhydride einer organischen Säure und schließlich die Polymerisation durch Gegenwart basisch wirkender Substanzen. Durch Na-etc.-Einwirkung auf Butadien-Kohlenwasserstoffe erhält man die Natriumkautschuke. -s.

Rohland: Ueber Ton- und Talkfarben. (Farben-Ztg. 1913, XVIII, S. 522.)

Verf. führt Zusammensetzungen von ihm untersuchter Silikate an, die imstande sind, tierische, Teer- und Pflanzenfarbstoffe zu adsorbieren. Im lufttrocknen Zustande besitzen diese kolloidale Substanzen (Hydroxyde von Aluminium, Silizium und Eisen), welche die Ursache dieses Adsorptionsvermögens bilden. Einfach zusammengesetzte Farben werden weniger leicht oder gar nicht adsorbiert als solche von großem Molekül. Farbstoffe in konzentrierten Lösungen erfahren eine Molekül-Vergrößerung, werden polymerisiert = kolloid. Ton-Kaolin und Talkfarben zeichnen sich durch große Schönheit, Wasserunlöslichkeit und Lichtechtheit aus. Die kolloïden Substanzen der Töne haben außer für die Farbentechnik und Keramik, auch für die Landwirtschaft und die Abwässerungsfragen eine große praktische Bedeutung (vgl. auch Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 82). F. Z.

Manfred Ragg: Ueber das Verhalten von Zinkweiß, Bleiweiß und Lithopone in Anstrichen. (Farben-Ztg. 1913, XVIII, S. 578.)

Aus seinen praktischen Versuchen zieht Verf. folgende Schlüsse: Zwischen Zinkweiß- und Bleiweißanstrichen, die den Atmosphärilien ausgesetzt waren, ist der quantitative Unterschied im allgemeinen kein sehr bedeutender. Durch den größeren Gehalt an unlöslichen, basischen Seifen zeigen die Bleiweiß-Anstriche größere Haltbarkeit als die mit Zinkweiß angesetzten. Leichtere mechanische Abreibbarheit und Neigung zur Rostbildung zeigen Lithopone-Anstriche offenbar deshalb, da sie keine Seifen, wohl aber lösliche, schwefelsaure Verbindungen enthalten. F. Z.

Die in der Zementwaren- und Kunststein-Industrie verwendeten Farben. (Farben-Ztg. 1913, XVIII, S. 579.)

Von weißen Farbstoffen spielt das Lithopone die Hauptrolle. Außer den besten Marken werden aus Billigkeitsgründen auch häufig Gelb- und Grausigel verwendet, die sich für bestimmte Zwecke als tadellos geeignet erwiesen. Ocker- und Terra di Siena-Arten, sowie Bleichromat, ja auch Pigmentteerstoffe spielen für Gelbfärbung die Hauptrolle. Für rote Effekte sind natürliche und auch künstliche Eisenoxydarten sehr beliebt. Bei Verwendung letzterer ist aber große Sach- und Fachkenntnis notwendig, um sich vor Nackenschlägen zu schützen. Auch rote Pigmentteerfarbstoffe werden vielfach benützt, sowie sogen. Kalkrotfarben, die sich durch große Intensität und Lichtechtheit auszeichnen. Für violette Färbungen ist die Kunststein- und Zementwaren-Industrie ausschließlich auf die licht- und kalkechten Farblacke angewiesen. Ultramarin spielt für blau bei weitem die Hauptrolle, neben sogen. Kalkblausorten und auch Teerfarbstoffen. Von grünen Farben werden die verschiedenen Chromoxyde, sowie auch Kalkfarben verwendet. Manganoxyd, Umbra, Kastanienbraun, Manganschwarz etc. werden für Braun- resp. Schwarzfärbungen gern angewandt. F. Z.

Karl Loris: Ueber Kaseinfarben und ihre Vorzüge für die Ausmalung von Kirchen. (Farben und Lack 1912, S. 420.)

Michelangelo und seine Schüler leisteten in der Kaseintechnik der Renaissance Hervorragendes. Die Rezepte über Herstellung und Zusammensetzung der Farben sind leider gänzlich verloren gegangen. Während man noch bis vor kurzem der Ansicht war, daß die Alten besonders lichtechte und dauerhafte Farben verwendet hätten, weiß man jetzt, daß offenbar das verwendete Bindemittel (Kasein mit Ei, Wachs und Harz) der Hauptgrund für diese besondere Haltbarkeit alter Gemälde war. Wasserkaseintechnik: Fabrikmäßig hergestelltes Kasein wird mit fein gemahlenen Farben innig gemischt und mit Wasser verrieben. Die so hergestellten Farbentöne sind matt, von großer Leuchtkraft und jahrelang unverändert haltbar. Sie erinnern an die Ausführungen alter, italienischer Meister. Diese Maltechnik benützt als Untergrund: Stein, Kalk-, Zement- und präparierten Gipsglättputz, auch Papier, präparierte Leinwand, sowie Oel- und Oelwachsfarben, Holz, Metall u. a. m. Da wo es sich um äußere Anstriche handelt, die Temperatur- und Wettereinflüssen stark ausgesetzt sind, wird die Petroleumkaseintechnik mit Vorteil angewendet. Derartige Ueberzüge werden auch gern als Untergrund für Oelfarbenanstriche verwendet, die darauf besonders gut decken. Diese Technik steht der Freskomalerei bezüglich Haltbarkeit und Farbenklarheit am nächsten, ist zum Retouschieren von Freskomalereien besonders wertvoll und wird auch zur Restaurierung alter Wandgemälde vielfach verwendet. Die Ueberzüge lassen sich mit Brot oder Wasser leicht säubern, auch Bronzierungen und Vergoldungen haften vorzüglich auf ihnen. Zur Ausschmückung von Kirchen hat die Kaseinmaltechnik ihre praktisch anerkannten Vorzüge. F. Z.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

Britisches Patent Nr. 3869 vom Jahre 1912. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseesterlösungen. Zur Herstellung von Zelluloseesterlösungen wurden bisher Nitrozellulose oder Zelluloid in Amylazetat als Lösungsmittel benutzt, unter Umständen unter Zusatz anderer Flüssigkeiten. Es wurde nun gefunden, daß für das Lösen von Nitrozellulose, der andere Verbindungen zugesetzt sein können, die Ester niedriger Fettsäuren



mit Hexahydrophenol oder dessen Homologen, z. B. Cyklohexanolformiat, Cyklohexanolazetat und o-Methylcyklohexanolformiat mit Vorteil verwendet werden können. Diese Körper sind wenig entzündlich, sie haben ein gutes Lösungsvermögen für Nitrozellulose, die Lösungen sind beweglich, die Lösungsmittel verdunsten leicht und die Nitrozellulose hinterbleibt als elastischer, widerstandsfähiger Ueberzug, der die Oberfläche der überzogenen Stoffe kaum verändert. Vor dem Amylazetat haben diese Ester den weiteren Vorteil, keine unangenehmen, schädlichen Dämpfe zu entwickeln. o-Methylcyklohexanolformiat kann erhalten werden durch Behandeln von o-Methylcyklohexanol mit Ameisensäure in irgend einer bekannten Weise, z. B. durch Erhitzen der beiden Stoffe mit Chlorkalzium. Statt der genannten Stoffe lassen sich mit ähnlichem Erfolge auch die entsprechenden Ester von Cyklopentanolen und ihren Homologen anwenden. Man löst z. B. 2 Teile Nitrozellulose in 100 Teilen Cyklohexanolazetat, die Lösung ist unmittelbar fertig zum Lackieren. Oder man löst 2 Teile Nitrozellulose in etwa 100 Teilen β-Methylcyklopentanolazetat, die erhaltene Lösung kann ohne weitere Behandlung als Lack benutzt werden. Auch Ester anderer niedriger Fettsäuren oder Cyklopentanole können verwendet werden, auch können während der Herstellung des Lackes Alkohol, Kampfer oder Rizinusöl zugesetzt werden. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent Nr. 256351 vom 24. X 1912. C. A. Müller und Dr. D. Wolf in Teplitz-Turn. Verfahren zur Herstellung von Kunstseide. Das Verfahren arbeitet auf der bekannten Grundlage, wonach durch Lösen einer Pflanzenfaser in Kupferoxydammoniak o. dgl. eine sog. Spinnlösung hergestellt wird, aus der die Fäden erzeugt werden. Das Neue liegt darin, daß als Faser die aus der Hopfenranke oder verwandten Pflanzen gewonnene Faser verwendet wird. Als Vorteil der Erfindung ist anzuführen, daß sie die Verwertung eines sonst wertvollen Abfallproduktes ermöglicht. Ferner hat solche Faser die Eigenschaft, daß sie sich leichter und schneller als andere Fasern löst, daß sie keinen Rückstand in der Lösung bildet und daß sie einen sehr zarten und doch festen Faden liefert, der auch die Nachbehandlung gut verträgt und den aus anderen Rohmaterialien gewonnenen Fäden an Festigkeit und Geschmeidigkeit wesentlich überlegen ist. Man reinigt die Hopfenranken äußerlich durch Waschen, entblättert sie und schneidet sie in Stücke von etwa 3 bis 5 cm Länge. Dann bringt man sie in einen Kessel mit Wasser, setzt aufschließende Stoffe bekannter Art, wie hochgradige Soda und Schmierseife, zu und läßt das Ganze etwa 1 Stunde kochen. Man mag etwa 10 Proz. der Wassermenge an Soda nehmen und ebenfalls 10 Proz. Schmierseife. Durch das Kochen hat sich die Faser, welche durch die sogenannte Bastscheide verkörpert wird, vom Holz gelöst und kann nun abgezogen werden. Das Holz mag zu irgendwelchen anderen Zwecken verwendet werden, die Faser, von der sich etwa 200 g aus 2 kg entblätterter Ranken gewinnen lassen, wird nach irgendwelchem bekannten Verfahren gebleicht. Dann wird die Spinnlösung bereitet, indem man je 200 g Faser mit 3,7 kg von käuflichem Kupferoxydammoniak und je 2,1 kg Wasser zusammengibt und ohne Erwärmung etwa 24 Stunden stehen läßt. Dann hat sich, unter Auflösung der Faser ohne jeden Rückstand, das Ganze in eine Lösung verwandelt, die etwa die Konsistenz von wasserfreiem Glyzerin besitzt und die fertige Spinnlösung darstellt. Sie wird in einen der bekannten Spinnapparate gebracht und in Kunstseidefäden verwandelt S.

Britisches Patent 20979 vom Jahre 1911. Dr. H. Dreyfus in Basel. Verfahren zur Herstellung von Films, Ueberzügen, künstlicher Seide, zelluloidartigen Massen und anderen Produkten aus Zelluloseestern. In der britischen Patentschrift 20977 vom Jahre 1911 ist die Herstellung von Zelluloseazetaten beschrieben, von denen einige vor anderen dadurch ausgezeichnet sind, daß sie in verdünntem Alkohol löslich sind und beim Abkühlen glasartig durchsichtige Massen ergeben. Diese Produkte sind sehr geeignet zur Herstellung der obengenannten Stoffe. Es werden z. B. 100 Teile in Alkohol-Benzol und ebenso in verdünntem Alkohol löslicher Azetylzellulose in 500 Teilen Alkohol von etwa 75 Proz. gelöst und die Lösung wird mit $\frac{1}{2}$—3 Proz. Rizinusöl oder anderen Zusätzen versetzt. Durch Aufgießen auf Glasplatten, polierte Metallflächen und Verdunsten des Lösungsmittels werden Films oder Schichten erhalten. Konzentrierte Lösungen können auch durch Schlitze ausgepreßt werden. Durch Austretenlassen der Lösungen durch kapillare Oeffnungen oder Oeffnungen von beliebiger Form können künstliche Seide, künstliches Roßhaar, Bänder usw. erzeugt werden. Durch Zusatz von Füllmitteln oder Farbstoffen können die verschiedensten Effekte erzielt werden. S.

Französisches Patent Nr. 447628. J.-E. Brandenberger. Nachahmung von Federn mit Hilfe von Viskose. Aus einem aus Viskose hergestellten Blatte schneidet man die äußeren Umrisse der Feder aus, läßt in der Mitte einen Streifen stehen, der den Federkiel bilden soll und stellt die Fahnen durch Einschneiden des Blattes vom Rande nach der Mitte zu her. Durch weiter geeignete Verarbeitung kann man die verschiedensten Federarten herstellen. S.

Französisches Patent Nr. 448429. Leopold Sarason. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. Es handelt sich um die Verwendung von Alginsäurelösungen zur Herstellung künstlicher Fäden. Solche Lösungen liefern, wenn man sie nach bekannten Verfahren durch feine Oeffnungen in Fällbäder austreten läßt, zusammenhängende, spinnbare Fäden, die wie künstliche Seide, künstliches Roßhaar usw. verwendet werden können. Man verwendet vorzugsweise wässrige Alkalialginatlösungen mit einem Gehalt von etwa 10% Trockensubstanz. Besonders gute Resultate werden erhalten, wenn man die Fällbäder bei höherer Temperatur anwendet und die Fäden unter Spannung trocknet. Die höhere Temperatur begünstigt die Spinnbarkeit, das Trocknen unter Spannung setzt die Quellfähigkeit des Endproduktes herab. Durch richtige Auswahl der Fällungsmittel und durch verschiedene Zusätze zur Spinnmasse kann man die technischen Eigenschaften des Endproduktes beeinflussen. Die Quellfähigkeit der Fäden wird noch stärker herabgesetzt durch die Anwendung saurer Fällbäder. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 242216 vom 3. II. 1912. (Zusatz zum Patent Nr. 237789.) Firma Wilhelm Pahl in Dortmund. Verfahren zum Koagulieren des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen. Zur Koagulation des Kautschuk-Latex, des Latex von Guttapercha, Balata und ähnlichen Pflanzenharzen bedient man sich der Essigsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure usw. Man gelangt aber auch zu diesem Ziele, wenn man sich der Kohlensäure bedient, also Kohlensäure in den Latex einführt. Es wurde nun gefunden, daß dies Verfahren wesentlich gefördert wird, wenn man sich nicht der Kohlensäure allein bedient, sondern gleichzeitig mit Kohlendioxyd eine Säure, z. B. verdünnte Salzsäure, verwendet, an deren Stelle auch eine andere Säure treten kann. Der Versuch läßt sich z. B. in der Weise ausführen, daß man bei einer Temperatur von etwa rund 30° C. während einer längeren Zeit, bis zu einer Stunde, Kohlensäure in den Latex eingibt, welche Dämpfe wässeriger Salzsäure enthält. Anstatt der Salzsäure lassen sich auch andere Säuren, wie Essigsäure usw., gemeinschaftlich mit Kohlensäure verwenden. Versuche haben gezeigt, daß die gleichzeitige Anwendung von Kohlendioxyd mit einer Säure nicht nur ein schnelleres Arbeiten ermöglicht, als wenn man einen der beiden Stoffe allein anwendet, sondern daß man auch Kautschuk mit besseren Eigenschaften erhält. K.

D. R.-Patent Nr. 255704 vom 13. IX. 1911. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung nicht brüchig werdender, geformter Massen, Films, Tülle u. dgl. aus Azetylzellulose. Es wurde gefunden, daß man auch nach sehr langem Lagern nicht brüchig werdende Produkte unmittelbar aus primärer Azetylzelluloselösung erhalten kann, wenn man ein langsames Erhärten der Azetylzellulose ermöglicht und zwar hat sich zur Erreichung dieses Zwecks die Zugabe von in Essigsäure bezw. der primären Lösung klar löslichen Stoffen, die das Einschrumpfen drr Azetylzellulose verhindern, als vorteilhaft erwiesen. Diese Stoffe sind kurz vor der Verarbeitung der Azetylzelluloselösung unter guter Durchrührung zuzusetzen. Man erhält auf diese Weise nach Verdunsten eines Teils der Essigsäure weiche, aber zusammenhängende Massen, die man zweckmäßig lange Zeit hindurch in diesem Zustande bei mässiger Temperatur aufbewahrt. Hierbei verdunstet der Rest der Essigsäure allmählich, und das Produkt bleibt elastisch und geschmeidig. Nach dieser langen Lagerung der Ware wird sie in fließendem Wasser gewaschen, dem man vorteilhaft geringe Mengen basischer Stoffe zur Abstumpfung etwa noch vorhandener freier Essigsäure hinzufügen kann. Auf die Güte des Produktes hat es keinen Einfluß, ob die vorher zugesetzten Stoffe, z. B. Salze, in Wasser löslich sind oder nicht und sich bei dieser Nachbehandlung der Azetylzellulose mit Wasser also später herauswaschen, da eben ihr Zusatz nur den Zweck hat, während des Erstarrens der Azetylzellulose die Schrumpfung zu vermindern. Der beabsichtigte Effekt tritt nur bei dem Zusatz solcher Salzmengen ein, die mindestens 15 Prozent der in Lösung befindlichen Azetylzellulose ausmachen. Das Verfahren möge durch das folgende Beispiel erläutert werden. 100 g primäre Azetylzelluloselösung, z. B. hergestellt nach dem Verfahren der Patente 196730 und 203178, werden mit 5 g Chlorzink gegebenenfalls unter Zusatz von 1 g Kollodiumwolle unter Rührung gemischt und zu Films ausgegossen. Die Films werden etwa drei Monate lang bei einer Temperatur von beispielsweise 30° lagern gelassen und erst dann mit Wasser und basischen Stoffen nachgewaschen. K.

D. R.-Patent 255953 vom 2. VI. 1911. Feodor Lehmann und Johannes Stocker in Berlin. Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen. Es wurde fesgestellt, daß die Chromsäure auf die aus Meeresalgen gewonnenen Kolloide, z. B. Agar-Agar, eine besonders günstige Wirkung ausübt. Diese günstige Wirkung macht sich auch dann noch geltend, wenn Gemische der erwähnten Kolloide mit solchen tierischen Ursprungs der Behandlung mit Chromsäure unterworfen werden. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte zeichnen sich dadurch besonders vorteilhaft aus, daß die daraus hergestellten Films eine bedeutende Zerreißfestigkeit aufweisen. Die Herstellung der Masse kann in folgender Weise geschehen: 300 g aus Algen gewonnene Kolloidstoffe werden in 3 l Wasser bis zur vollkommenen Auflösung gekocht und dann dieser Masse 6 g Chromsäure hinzugesetzt. Hierauf wird die Flüssigkeit eingedampft, bis sie eine breiartige Konsistenz aufweist, und endlich auf Platten zum vollständigen Trocknen ausgegossen. Um die Wasserfestigkeit des Produkts zu erhöhen, kann man der Masse Formaldehyd hinzusetzen. Soll eine Mischung der angegebenen Kolloidstoffe mit tierischen Kolloiden, beispielsweise Kasein, verarbeitet werden, so kann man

wie folgt, verfahren: 150 g aus Algen gewonnene Kolloidstoffe werden in 3 l Wasser bis zur vollkommenen Auflösung gekocht und dann die Lösung bis auf 30° abgekühlt; alsdann setzt man 150 g aufgelöstes Kasein unter Umrühren hinzu und verfährt weiter wie oben. An die angegebenen Mengenverhältnisse ist man nicht gebunden. Eine andere Ausführungsart, wenn auf die Durchsichtigkeit des Produkts kein Wert gelegt wird, besteht darin, daß man die zur Verwendung kommenden Meeresalgen trocknet, pulverisiert und dann das erhaltene Pulver so behandelt, wie die Tanggallerte in dem vorstehend beschriebenen Verfahren, ohne den Zellstoff der Pflanze durch Filtrieren von den in derselben enthaltenen Kolloidstoffen zu trennen. K.

D. R.-Patent Nr. 256174 vom 20. IV. 1912. (Zusatz zum Patent Nr. 244712). Henry Pierre Charles Georges Debauge in Paris. Verfahren zur Reinigung von Kautschuk. Im Hauptpatent 244712 ist ein Verfahren geschildert, nach welchem aus einer kollodialen Lösung alle wirklich gelösten Stoffe von denjenigen, die unlöslich oder in der Flüssigkeit aufgeschwemmt enthalten sind, durch Dialyse mittels einer halbdurchlässigen Scheidewand abgetrennt werden können. Es wurde nun gefunden, daß es vorteilhaft sein kann, die Trennung in der Wärme vorzunehmen. Vorteilhaft kann es auch sein, die Dialyse zunächst bei gewöhnlicher Temperatur zu beginnen und sie darauf in der Wärme zu vollenden. Man kann zur Ausführung dieses Verfahrens Vorrichtungen benutzen, die aus Bündeln von an ihren Enden miteinander verbundenen porösen Röhren bestehen, die man in die mit der zu behandelnden Flüssigkeiten gefüllten Behälter taucht. Man braucht dann nur durch diese Röhren einen sie langsam beständig durchfließenden Strom desselben Lösungsmittels hindurchschicken und wird beim Austritt dieser Flüssigkeit feststellen können, daß sie jetzt mit gelösten Stoffen beladen ist. Man regelt den Flüssigkeitsstrom, indem man seine Geschwindigkeit verringert, wenn die Trennung weiter fortgeschritten ist, und wenn schließlich die Flüssigkeit keine weiteren Stoffe mehr aufnimmt, ist der Arbeitsgang beendet. Das neue Verfahren eignet sich vor allem dazu, natürlichen Kautschuk von den darin enthaltenden Harzen zu befreien. Auch kann man es besonders gut bei der Regeneration von Kautschuk oder bei der Abscheidung des Schwefels durch Lösung zur Anwendung bringen, indem man wie folgt verfährt: Man bringt die Kautschukabfälle in Form von Stücken oder als Pulver in ein geeignetes Lösungsmittel, z. B. Xylol, kalt ein und läßt sie darin hinreichend lange stehen, damit sie fast ihren Gesamtgehalt an Harzen und freiem Schwefel abgeben, welche Stoffe durch Diffusion in das Xylol übergehen. Man zieht nun diese Flüssigkeit ab und wiederholt dann die Behandlung in der Wärme mit Hilfe poröser Röhren, durch welche man Xylol hindurchleitet, das allmählich der die Röhren umgebenden Lösung den sämtlichen Schwefel in dem Grade entzieht, wie er aus dem Kautschuk frei wird. Man kann vulkanisierten Kautschuk auch unmittelbar durch Osmose reinigen, ohne daß eine Vorbehandlung in der Kälte vorausgeht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56366. Rubber Substitute (1910) Limited in London. Verfahren zur Herstellung einer als Ersatz für Kautschuk dienenden Masse. Zellulose wird in einer Fettsäure eingeweicht und die eingeweichte Zellulose einem Oel zugesetzt, worauf dieses Gemisch in Schwefelmonochlorid eingetragen wird, so daß die Zellulose in Lösung geht; hierauf werden die gebildeten Säuren neutralisiert. Eventuell wird dem Oel Harz zugesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56496 (Zusatz zum Patent Nr. 51291). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Eine Mischung von Isopren und β-γ-Dimethylerythren wird erhitzt (2 Monate auf 60° C.) K.

Schweizerisches Patent Nr. 56497 (Zusatz zum Patent Nr. 52281). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Eine Mischung von Erythren und β-γ-Dimethylerythren wird eventuell nach Zusatz eines die Polymerisation befördernden Mittels (1 Monat auf 100° C.) erhitzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56745. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus Erythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56752. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Isopren und β-γ-Dimethylerythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56753. (Zusatz zum Patent Nr. 55560). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Isopren und β-γ-Dimethylerythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 1649/1912. Charles Ernest Player in London. Decken, Mattenüberzüge u. dgl. Die Ueberzüge werden mit Hilfe einer Gummi- oder dgl. Lösung, die feste Teilchen (Kork) enthält, auf den Rückseiten der Flurdecken u. dgl. hergestellt. K.

Britisches Patent Nr. 12324/1912. Dr. Bela Lach in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstholz. Holzmehl wird teilweise in Viskose übergeführt, diese durch Wasser zu gelatinöser Zellulose zerlegt und die Masse alsdann gepreßt, wobei die gelatinöse Zellulose die Holzpartikelchen verbindet. K.

Britisches Patent Nr. 14790/1912. The British Anti-Vibration and Noise Company Limited in Glasgow. Verfahren zur Herstellung schalldämpfender Unterlagen. Korkunterlagen werden erhitzt, bis alle Feuchtigkeit daraus entfernt ist, worauf man sie in einen Rahmen preßt und mit Asphalt überzieht. K

Britisches Patent Nr. 15860/1912. Adrien Pinel in Le Houlme (Seine-Inferieure). Verfahren zur Gewinnung von Gummi oder Schleim aus Johannisbrotkernen. Eine Borax-, Alkali- oder Alkalisalzlösung dient bei 80—100° zum Enthülsen der Kerne und die gewonnene Paste wird mit einer Säure (Essig-, Wein-, Schwefel- oder Salzsäure oder Gemischen solcher) oder Salzen (Zinksulfat, -Azetat, Aluminiumsulfat, -azetat) neutralisiert. K.

Britisches Patent Nr. 8523/1912. Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung einer elastischen, kautschukähnlichen Masse aus tierischen Stoffen. Fische oder andere Wassertiere werden bei einer Temperatur unter 100° C mit einem geeigneten Lösungsmittel (Wasser) extrahiert. Der Extrakt wird filtriert mit einer Mineralsäure (Schwefelsäure) zwecks Fällung der Eiweißstoffe behandelt, der Niederschlag wird abfiltriert und das reine, klare Filtrat mit Bariumhydroxyd oder verdünnter wässriger Kalziumhydratlösung versetzt bis zur alkalischen Reaktion und dann Kohlensäure zur Einwirkung gebracht bis zur sauren Reaktion. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne im Vakuum unter Zusatz von Formaldehyd eingedampft. Es resultiert eine kautschukähnliche Masse. K.

Britisches Patent Nr. 21304/1911. Eugene von Vargyas in Pittsburg (Pennsylvanien, U.St A.) Neue Gummimasse zur Herstellung von Radreifen. Diese Masse besteht aus einem Gemisch von Rohgummi, trockenem Korkmehl und gewöhnlichem Ziegelmehl, das vulkanisiert worden ist. K.

Britisches Patent Nr. 22454/1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Stoffe. Man polymerisiert Isopren oder ein anderes Glied derselben homologen Reihe in Gegenwart von oxydiertem Kautschuk oder in Gegenwart von 2—5% des Ozonids des Isoprens oder eines anderen Gliedes seiner homologen Reihe, oder des Ozonids eines Terpens oder ähnlichen Körpers (Ozonid aus Terpentinöl, Carvenmonoozonid, Carvendiozonid, Dipentenozonid). K.

Britisches Patent Nr. 24124/1911. Jonas Walter Aylsworth in East Orange (New Jersey). Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man mischt pulverförmiges, hartes, unschmelzbares Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt innig mit einem elastischen Gummi, z. B. Kautschuk und einem vulkanisierenden Stoff und erhitzt, so daß sich eine gleichmäßige Masse bildet. K.

Britisches Patent Nr. 27802/1911. Georges Raynaud in Paris. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Fein verteiltes Terpentin wird unvulkanisiertem Kautschuk einverleibt, bis das erstere vollkommen von dem letzteren absorbiert ist, worauf man Chlor oder seine Verbindungen und Wasser auf die Masse einwirken läßt, dann wird die Masse kalandert und dabei pulverisiert. Eventuell verwendet man das hygroskopische Chlorkalzium, worauf man die Masse mit heißem Wasser bei 100° C. behandelt. Auch kann der Masse Schwefel (Schwefelblumen) einverleibt werden. K.

Französisches Patent Nr. 16020. (Zusatz zum Patent Nr. 439644) Édouard Benedictus. Verfahren zur Herstellung von durch eine ganz oder teilweise aus Gelatine bestehende Einlage von verstärktem Glas. Das Glas wird aus einer Anzahl event. gelatinierten Glasplattea gebildet, zwischen die Gelatineblätter, Zelluloid- oder Zelluloid-Gelatineblätter gelagert sind. K.

Französisches Patent Nr. 16194. Zusatz zum Patent Nr. 434989. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Substanzen. Man läßt auf Erythren- oder dgl. Dampf, Alkali- oder Erdalkalimetall, oder deren Legierungen oder Amalgame einwirken. K

Französisches Patent Nr. 446244. Georges Reynaud. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Man mischt mit in zweckmäßig nichtvulkanisiertem Kautschuk verteiltem Terpentin Chlor oder Chlorverbindungen (Chlorkalk) und behandelt das Gemisch mit Wasser (bei 130 - 160° C). K.

Französisches Patent Nr. 446270. Düsseldorfer Celluloidfabrik, G. m. b. H. Verfahren zur Herstellung von hartem Zelluloid. Normaler Zelluloidmasse wird mit Hilfe von Alkohol möglichst fein verteilte Nitrozellulose einverleibt. K.

Französisches Patent Nr. 446588. Paul Boullenger, Constant Dilly und Raymond Coupechoux. Verfahren zur Herstellung einer Ersatzmasse für Glas. Man nimmt



eine Maschen oder Lücken aufweisende Armatur und überzieht diese mit einer gelatinösen Masse (Gelatine). K.

Französisches Patent Nr. 446598. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines vulkanisierten kautschukähnelnden Produktes. Man vulkanisiert das durch Behandeln von β-γ-Dimethylbutadien (Kondakow) mit basischen Substanzen erhaltene Produkte in üblicher Weise. K.

Französisches Patent Nr. 446600. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a Rh. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Stoffen. Butadien, seine Homologen oder Analogen oder Gemische dieser werden der Einwirkung metallorganischer Substanzen (Alkali- oder Erdalkali- oder Magnesiumalkylverbindungen) unterworfen. K.

Französisches Patent Nr. 446659. Urban Sarrat und Édouard Sarrat. Produkt und Verfahren seiner Anwendung zur Reparatur der Luftschläuche und Pneumas für Fahrräder. Das Produkt besteht aus einer Lösung von Balatagummi, 90%igem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Nach Verdunsten des Lösungsmittels verschließt der Rückstand der Lösung alle in den Gegenständen befindlichen Oeffnungen. K.

Französisches Patent Nr. 446742. Michel Kechnitzky und Arthur Friedl. Verfahren zum Extrahieren von Harz aus dem Rohkautschuk. Man behandelt den Rohkautschuk mit Gemischen von Pyridin oder seinen Homologen, oder Anilin mit Phenol oder Kresol. K

Französisches Patent Nr. 446840. Jean Jacques Geistdorfer. Verfahren zur industriellen Verwertung von Zeïn. Man stellt eine alkoholische Lösung des Zeïns (des Eiweißstoffes des Mais) dar und mischt diese nach eventueller Hinzufügung von Harz, Oel oder dgl. mit inerten Stoffen. Das Gemisch dient als Ueberzugsmasse oder zur Herstellung von Körpern verschiedener Art. K.

Französisches Patent Nr. 447152. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer Kautschukähnlichen Substanz. Das von Kondakow (Journal für praktische Chemie 64. S. 109—110) erhaltene Produkt wird aus β-γ-Dimethylerythren durch Polymerisation in Gegenwart dieses Produktes gewonnen. K.

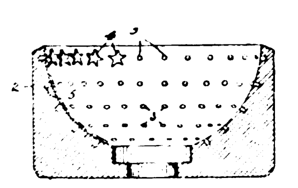
Amerikanisches Patent Nr. 1036170. Rudolf Zimpel in Groß-Lichterfelde bei Berlin. Masse zum Füllen von Radreifen. Die Masse besteht aus Leim, Leinöl, Haifischöl und einem Salz (Alaun). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1040285. James D. Darling in Philadelphia. Verfahren zur Herstellung von Radiergummi. Harz wird eine geeignete Menge (1—15%) Kautschuk zugesetzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1040850. Ludwig Berend in Wiesbaden. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Kasein, Phenolen und Formaldehyd. Man behandelt eine Lösung von Kasein in einem Phenol mit Formaldehyd eventuell in Gegenwart von Alkali. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1041229. Edward Armstrong in Brooklyn, New-York. Kunstmasse. Als Holzersatz u. dgl. soll das Gemisch aus Leim, Wachs, Gerbsäure, Milch, Leinöl, Bananenöl und Melasse verwendet werden können. K.

Amerikan. Patent Nr. 1041958. Ernst W. Buckau in New-York. Form für Golfbälle. Die sternförmigen Vorsprünge 4, welche zur Bildung entsprechender Vertiefungen dienen, werden gesondert hergestellt und mit stiftförmigen Ansätzen 5 versehen, die um ein Geringes (etwa $^{1}/_{200}$ mm) stärker sind als die Bohrungen 3 der Form 2. Zum Einsetzen der Stifte 5 wird die Form erhitzt, so daß die Stifte beim Erkalten der Form sicher festgehalten werden. Die Form wird hierauf verzinnt. Auf diese Weise können völlig gleiche Vertiefungen in dem Golfball erhalten werden. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1044126. William David Ashton Bost in Paisley (Schottland). Verfahren zur Herstellung wärmeisolierender Massen. Man mischt Papierbrei, karbonisiertes Holzmehl, Aluminiumresinat und gemahlenes Pitch. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1045053. Alfred E. Merritt in Gainesville (Georgia). Verfahren zur Herstellung eines kautschukhaltigen Produktes. Man löst Kautschuk in einem Gemisch von Lösungsmitteln, von denen eines direkt auf den Kautschuk, das andere auf seine Begleitharze einwirkt zu einer halbflüssigen Masse, verleiht ihr faseriges Material ein und verjagt die Lösungsmittel. Z. B. verwendet man ein Benzin-Azetongemisch. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Textilose. Die Deutsch-österreichische Textilose-Gesellschaft m. b. H. in Berlin und die Vereinigten Jutefabriken in Wien haben sich behufs Gründung einer österreichischen und einer ungarischen Aktiengesellschaft vereinigt, in der Absicht, Fabriksunternehmungen für Textilose zu errichten. Das Aktienkapital für die österreichische Gesellschaft ist mit $3^{1}/_{2}$ Millionen, das für die ungarische mit $1^{1}/_{2}$ Millionen Kronen fixiert. Die Konstituierung der ungarischen Aktiengesellschaft erfolgte am 21. Januar in Wien, das Konzessionsgesuch für Oesterreich wurde Anfang Januar vom Herrenhausmitglied und Großindustriellen Willy Ginzkey sowie Herrn Emil Weissenstein, Generaldirektor der Ersten österreichischen Jutespinnerei und Weberei dem Ministerium des Innern vorgelegt.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. Die endgültigen Ergebnisse des auswärtigen Handels Deutschlands für das Jahr 1911 liegen nunmehr vor. Die Angaben, die sich an der Hand unserer amtlichen Handelsstatistik bisher über unseren Außenhandel des Jahres 1911 machen ließen, können nur als vorläufige angesehen werden. Was die einzelnen Herkunfts- und Bestimmungsländer anbetrifft, so beschränkten sich die bisherigen Feststellungen nur auf einige wenige der hauptsächlichsten, und bei diesen konnten auch nur Angaben über die Mengen, nicht aber auch über die Werte gemacht werden. Wir werden nun nachstehend die neuesten endgültigen Ergebnisse des deutschen Außenhandels mit Kunststoffen zur Kenntnis unserer Leser bringen. Hierzu bitten wir folgendes zu beachten: Alle Mengenangaben verstehen sich ohne Ausnahme in Doppelzentner netto. Alle Wertangaben verstehen sich in 1000 Mark, so daß also die Zahl 100 bei den Werten einen Wert von 100000 Mk. darstellt. Ein Strich bedeutet, daß eine Einfuhr oder Ausfuhr überhaupt nicht stattgefunden hat. Eine 0 bedeutet, daß der betreffende Wert die Summe von 499 Mk. nicht erreicht hat. Werte von 500 Mk. und darüber sind auf 1 (= 1000 Mk.) erhöht worden. Die Einfuhrwerte sind durch Schätzung von Durchschnittswerten amtlich ermittelt worden. Bei der Ausfuhr dagegen sind die Versender gesetzlich verpflichtet, die Werte der zur Versendung kommenden Waren zu deklarieren. Als Land der Herkunft ist das Land anzusehen, in dem die Ware in derjenigen Beschaffenheit erzeugt oder hergestellt ist, in der sie zur Einfuhr gelangt. Als Land der Bestimmung gilt dasjenige Land, für dessen Verbrauch die Ware bestimmt ist. Die für uns in Frage kommenden „Kunststoffe" erscheinen in den nachstehenden Uebersichten in der Einfuhr und Ausfuhr geordnet nach den statistischen Nummern. Die statistischen Nummern sind für die Einfuhr und Ausfuhr dieselben. Berücksichtigung haben nur solche Kunststoffe gefunden, die für sich in einer statistischen Nummer zur Anschreibung gelangen. Da z. B. Waren aus künstlicher Seide mit Waren ganz oder teilweise aus Seide zusammen angeschrieben werden, treten die Waren aus künstlicher Seide nachstehend nicht in die Erscheinung. In die Hauptübersicht sind alle hiernach für uns in Betracht kommenden statistischen Nummern aufgenommen worden. Bei den Uebersichten nach den einzelnen Ländern sind dagegen nur die hauptsächlichsten Artikel namhaft gemacht worden.

Deutschland bezog an Kunststoffen im ganzen aus dem Auslande:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	8647	7461	8138	6670
		Wert	865	746	814	667
99	Kampfer	Dz.	15275	14549	16356	11187
		Wert	5547	4972	5283	4467
205	Kunstbutter	Dz.	976	907	953	1103
		Wert	117	111	112	121
207	Kunstspeisefett	Dz.	1218	3583	4521	3649
		Wert	97	394	470	292
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	5546	2082	872	1600
		Wert	3328	1041	436	1600
253b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	29	27	54	40
		Wert	13	12	19	15
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	188	166	161	123
		Wert	20	19	18	14
313	Künstliche kohlensaure Magnesia	Dz.	1569	1770	1013	377
		Wert	47	53	30	14
314	Künstlicher kohlensaurer Strontian	Dz.	4	—	1	6
		Wert	0	—	0	0
317d	Künstlicher kohlensaurer Baryt	Dz.	463	346	256	2309
		Wert	23	17	13	46
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	173	179	161	113
		Wert	338	348	316	259
359a	Künstliche Düngemittel: künstlicher Guano	Dz.	259196	231714	243606	223618
		Wert	2203	1854	1705	1565
360	—: Knochenmehl	Dz.	321613	376972	331125	282358
		Wert	3538	3581	3146	2682
361	—: Thomasphosphatmehl	Dz.	4037639	3442610	2792391	1972337
		Wert	15141	12910	10471	7889
362	—: Superphosphate usw.	Dz.	711191	788727	805124	718789
		Wert	4089	4338	4831	4528
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	53097	41653	28373	30343
		Wert	3451	2499	1419	1517
386	Künstliche Balsame	Dz.	742	505	702	668
		Wert	297	253	351	334
394a	Künstl. Seide, ungezwirnt od. einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	16822	15684	14443	12928
		Wert	20186	20389	21665	20685



Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
394b	—: gefärbt	Dz.	276	215	85	72
		Wert	386	323	145	130
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	Dz.	12	5	5	—
		Wert	14	8	9	—
414	Kunstwolle	Dz.	29816	31417	31120	29313
		Wert	2683	2828	2645	2052
471	Krollhaarersatzstoffe aus Fasern	Dz.	481	491	419	526
		Wert	24	28	25	29
504a	Wachstuch: grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressung (Packtuch): Packfilz, ungefärbt	Dz.	73	55	70	35
		Wert	11	8	10	5
504b	—: anderes; grobes mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch; Packfilz, gefärbt	Dz.	2196	3127	2504	2066
		Wert	534	726	509	428
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	749	651	483	584
		Wert	101	85	48	67
505b	—: andere als grobe	Dz.	645	658	729	757
		Wert	135	138	131	136
506	Gewebe mit Zellhorn überstrichen	Dz.	83	82	48	35
		Wert	35	34	20	13
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	274	433	264	152
		Wert	16	24	13	8
508b	—: einfarbig bedruckt	Dz.	165	487	359	319
		Wert	11	29	20	18
509	—: mehrfarbig	Dz.	109	203	102	82
		Wert	9	15	7	6
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum oder ähnl. Stoffen	Dz.	24	10	5	15
		Wert	2	1	0	1
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	126	182	207	256
		Wert	32	46	52	64
521b	Gummiwäsche	Dz.	28	23	18	8
		Wert	21	17	14	6
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	139	151	158	212
		Wert	63	68	71	95
523	Künstliche Blumen	Dz.	118	128	131	133
		Wert	885	960	983	399
554	Künstliches Leder	Dz.	237	72	19	10
		Wert	28	7	2	1
601b	Nachahmungen v. Elfenbein in Platten oder Stücken	Dz.	761	543	595	449
		Wert	495	353	387	292
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	88	77	76	81
		Wert	299	262	271	288
603b	Nachahmungen v. Schildpatt in Platten oder Stücken	Dz.	2356	1653	1397	1030
		Wert	1414	992	838	618
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	204	188	187	166
		Wert	816	564	561	498
605b	Nachahmungen v. Perlmutter in Platten oder Stücken	Dz.	53	61	37	29
		Wert	37	43	26	20
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke	Dz	5844	5310	4043	3270
		Wert	2484	2257	1819	1472
639b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	287	337	173	104
		Wert	158	185	99	60
640	Waren aus Zellhorn, ähnlich. Formerstoffen (Galalith), anderweit nicht genannt	Dz.	2296	1740	1484	1343
		Wert	22960	7074	1484	1343
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	472801	360300	325534	344470
		Wert	8013	5873	5641	6176

Deutschland setzte ab an Kunststoffen im ganzen nach dem Auslande:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	1987	1256	1877	1355
		Wert	201	140	181	102
99	Kampfer	Dz.	2844	3109	4846	5228
		Wert	1072	1110	1459	2379
205	Kunstbutter	Dz.	176521	83059	5207	4709
		Wert	15922	7909	379	542
207	Kunstspeisefett	Dz.	41	20	41	1808
		Wert	5	2	4	154
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	7522	6855	4845	4942
		Wert	5030	3906	2534	4942
253b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	20262	15900	13144	17200
		Wert	9456	8063	4732	6880
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	11640	9173	8492	5149
		Wert	730	583	621	438
298c	Künstliche Tonerde	Dz.	94011	129420	68794	44505
		Wert	1859	2252	1169	1068
313	Künstliche, kohlensaure Magnesia	Dz.	7344	4773	3951	3782
		Wert	310	143	119	147
314	Künstlicher, kohlensaurer Strontian	Dz.	5945	12753	18318	18220
		Wert	102	255	366	364
317d	Künstlicher, kohlensaurer Baryt	Dz.	82447	53634	38997	40775
		Wert	803	595	585	1223
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	4931	4270	4171	2800
		Wert	4905	5128	4158	3161
359a	Künstliche Düngemittel: Guano, künstlicher	Dz	102077	149355	72919	31117
		Wert	1082	1195	510	218
360	—: Knochenmehl	Dz.	283261	215418	180679	191736
		Wert	3147	2154	1716	1821
361	—: Thomasphosphatmehl	Dz.	4 994 064	4 156 274	3 609 086	3 539 762
		Wert	20029	16625	14436	15044
362	—: Superphosphate	Dz.	2 217 664	2 117 017	1 687 458	1 254 643
		Wert	17476	12173	10125	8030
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	12118	6137	2530	3100
		Wert	1328	368	127	155
386	Künstliche Balsame	Dz.	2714	2483	2712	3060
		Wert	888	670	732	826
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	5190	5639	5374	3690
		Wert	6121	6831	7411	5904
394b	—: gefärbt	Dz.	760	901	1670	1269
		Wert	1155	1438	2796	2284
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	Dz.	200	114	78	150
		Wert	248	171	148	270
414	Kunstwolle	Dz.	43842	50838	47078	46842
		Wert	4604	5376	4284	3279
471	Krollhaarersatzstoffe aus Fasern	Dz.	357	431	144	195
		Wert	29	37	9	11
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressung (Packtuch)	Dz.	1652	1554	1518	1113
		Wert	383	365	319	189
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	7403	7800	6419	5529
		Wert	1668	1714	1367	1216
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	8305	7963	6149	5907
		Wert	1871	1702	1236	1240
505b	—: andere als grobe	Dz.	2463	1981	1079	865
		Wert	743	492	277	225
506	Gewebe, mit Zellhorn usw. überstrichen	Dz.	290	272	276	466
		Wert	111	95	113	170
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	43846	47455	26513	22582
		Wert	2652	2746	1464	1129
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	14111	17889	12172	13180
		Wert	1019	1266	810	725
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	84903	91986	86959	78173
		Wert	7190	6974	6296	5628
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum oder ähnl. Stoffen	Dz.	5417	5635	6381	5732
		Wert	450	445	498	545
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	2422	1731	1125	1364
		Wert	574	339	245	477
521b	Gummiwäsche	Dz.	3277	2664	2463	1397
		Wert	2666	1839	1515	1118
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	1479	1546	1192	1464
		Wert	551	522	398	659
523	Künstliche Blumen	Dz.	7318	7359	7876	8872
		Wert	10786	10901	11489	11548
554	Künstliches Leder	Dz.	908	1061	1136	1005
		Wert	152	140	117	80
601	Elfenbeinplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	241	268	193	160
		Wert	1143	590	444	368
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	94	68	79	86
		Wert	445	245	287	312
603	Schildpattplatten od. -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	2437	2814	2080	1573
		Wert	1499	2251	1664	1258
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	36	12	14	10
		Wert	206	36	42	30
605	Perlmutterplatten od. -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	259	232	181	261
		Wert	95	174	136	196
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	23806	23873	18035	16944
		Wert	9475	10146	8116	7625
639b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	6285	5673	4153	3387
		Wert	2648	2837	2180	1778
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderw. nicht genannt	Dz.	15760	14086	11074	10703
		Wert	15817	10565	8859	8562
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	1659082	1707530	1473160	1228084
		Wert	31193	32581	29493	25790



Der Verkehr mit den einzelnen Ländern.

Belgien.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Belgien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
205	Kunstbutter	Dz.	105	4	22	27
		Wert	12	1	3	3
359a	Künstliche Düngemittel: künstlicher Guano	Dz.	104229	105076	102909	87444
		Wert	886	841	720	612
360	—: Knochenmehl	Dz.	16213	15075	23349	32315
		Wert	178	143	222	307
361	—: Thomasphosphatmehl	Dz.	2 739 118	2 441 493	1 868 851	1 236 737
		Wert	10272	9156	7008	4947
362	—: Superphosphate	Dz.	329565	509417	450099	462947
		Wert	1895	2802	2700	2917
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	82	1	1	18
		Wert	5	0	0	1
386	Künstliche Balsame	Dz.	4	5	4	3
		Wert	2	2	2	1
394a	Künstl. Seide, ungezwirnt od. einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	12037	10920	8239	5879
		Wert	14445	14196	12359	9406
394b	—: gefärbt	Dz.	44	92	17	9
		Wert	62	138	29	16
414	Kunstwolle	Dz.	9466	9237	9705	8540
		Wert	852	831	825	598
471	Krollhaarersatzstoffe	Dz.	406	403	356	372
		Wert	21	24	21	21
505b	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn, wasserdicht gegemacht: andere als grobe	Dz.	225	220	251	225
		Wert	47	46	45	40
523	Künstliche Blumen	Dz.	2	1	1	4
		Wert	15	8	7	12
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	1	1	—	—
		Wert	3	3	—	—
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke. Blätter, Blöcke usw.	Dz.	19	2	4	1
		Wert	8	1	2	1
640	Waren aus Zellhorn und ähnlichen Formerstoffen (Galalith), anderweit nicht genannt	Dz.	12	8	5	5
		Wert	120	7	5	5
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	524	918	252	311
		Wert	10	17	5	6

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Künstliche Seide. Die zur Erzeugung von Kunstseide in der Praxis zahlreich angewandten Spinnsysteme beruhen in den Grundzügen auf dem Chardonnetschen Verfahren, welches die künstliche Seidenspinnfaser aus einem viskosen geronnenen sekreten Material erzeugt. Obwohl die künstliche Seide die an der natürlichen geschätzten Vorzüg nicht alle zu vereinen vermochte, so hat die Kunstseide in den letzten Jahren namentlich auf denjenigen Gebieten auffallende Verbreitung gefunden, bei welchen es hauptsächlich auf den Glanz und weniger auf die Festigkeit ankommt. Viel verarbeitet wird sie in der Posamenten- und Besatzartikelbranche, znr Herstellung von Borten, Litzen, Schnüren, Knöpfen usw. Hier kommen die vorteilhaften Eigenschaften des Kunstproduktes sehr zur Geltung und haben eine gewaltige Steigerung des Verbrauches an Kunstseide zur Folge. Während solche Besatzartikel bis 1903 ausschließlich auf den Flechtmaschinen hergestellt wurden, fabriziert man jetzt auch Bänder auf den Jaquardwebstühlen in großen Mengen mit Kunstseide in Schuß und Kette. Aus Kunstseide hergestellte Fransen werden ihrer größeren Steifigkeit wegen denen aus Naturseide vorgezogen.

Die Stoffindustrie verwendet Kunstseide zu sehr verschiedenen Geweben und bringt dieses Material namentlich bei Möbelstoffen und Dekorationsgeweben sehr vorteilhaft zur Geltung. Sogar Tapeten werden mit einer Auflagerung von Kunstseide fabriziert und haben vor denen aus realer Seide hergestellten neben dem höheren Effekt den Vorzug, daß sie sich vom Staube leichter reinigen lassen. Außer zur Erzielung von Glanzeffekten verwendet man künstliche Seide in der Stoffindustrie viel für Krawattenstoffe, da mit Kunstseide hergestellte Ware billiger oder doch wenigstens nicht teuer ist, als mit Naturseide hergestellte und durch den kräftigeren Faden das Gefühl des Stoffes griffiger und kräftiger wird, auch die Haltbarkeit größer ist, als bei Artikeln, die unter Verwendung beschwerter Naturseide hergestellt worden sind. Ferner verwendet man Kunstseide für halbseidene Futterstoffe und für Kammgarn-Anzugsstoffe, für die Kunstseide ungefärbt benützt oder auch das fertige Stück gefärbt wird.

In manchen Fabriken wird Kunstseide in Verbindung mit Naturseide verarbeitet, so besteht bei „Mousseline de soie" die Kette aus Naturseide der Schuß aus Kunstseide. In anderen Fabriken passiert ein Faden aus Chardonnetseide und ein Faden aus Naturseide abwechselnd auf zwei verschiedenen Webeschiffchen. Solche Stoffe aus natürlicher und künstlicher Seide sollen Feuchtigkeit und Regen ziemlich widerstehen. Die Verwendung der Kunstseide als Kette, die wegen der mangelnden Elastizität des Kunstseidengewebes Schwierigkeiten macht, wird nach dem Patent von Wilkinson dadurch ermöglicht, daß Kunstseide mit tierischer Faser, z. B. Wolle, zusammen gesponnen wird, ein solcher Faden als Kette dient und nach dem Weben die Wolle durch kaustische Lauge, z. B. Natronlauge entfernt wird. Für Blousenstoffe findet Kunstseide sowohl im Schuß als auch neuerdings mehr und mehr als intermittierende Kette Verwendung; endlich benützt man künstliche Seide in Sammetgeweben und zur Herstellung von künstlichem Astrachan und künstlichem Pelzwerk.

Ein Verfahren zur Herstellung von Kunstseide aus gewöhnlicher Jute liegt gegenwärtig dem Patentamt zur Prüfung vor. Das Wichtigste des Verfahrens beruht darauf, daß die rohen Fasern, bezw. die Garne und Gewebe aus diesen Faserstoffen einem Hefe enthaltenden Gärbade ausgesetzt werden, dem Glyzerin zugesetzt wird, worauf dann die so behandelten Stoffe in weichem Wasser ausgespült und gegebenenfalls getrocknet werden Das Wesen des Gärbades und seine Unterscheidung gegenüber anderen bekannten Gärungsprozessen besteht in der Beigabe von Glyzerin, das als Nährmittel für den hier erzeugten Gärpilz dient. Dieser besondere Gärpilz hat die Wirkung, daß er die gummiartigen Stoffe der Fasern auslöst und die Zellenbündel lockert, den Zellenkern selbst aber unbeschädigt läßt. Es wird hierdurch eine schöne, glatte, schlanke, in höchstem Maße teilbare Faser erzielt. Die in diesem Gärbade behandelte Faser kann, falls die Erzielung einer besonders teilbaren Faser angestrebt wird, nach dem Ausspülen einem Bade von höchstens dreiprozentiger, wässeriger Lösung vom Natriumsuperoxyd ausgesetzt werden. Die Teilbarkeit der Faser ist dann eine so hohe, daß sie bis zu Nr. 300 und höher versponnen werden kann, und infolge ihres Glanzes, ihrer Weichheit und Geschmeidigkeit der besten Seide durchaus ähnelt. Die relative Billigkeit des Materials läßt erwarten, daß sich der durch die Textilose-Konkurrenz bedrohten Juteindustrie ein neues Betätigungsfeld eröffnet. Auch der Kunstseide-Industrie erwächst möglicherweise ein nicht zu unterschätzender Konkurrent, während die natürliche Seide von ihrer jüngsten Halbschwester kaum etwas zu befürchten haben dürfte; denn die Beschreibung des Erfinders besagt nichts darüber, daß es ihm gelungen sei, die bekannte üble Eigenschaft der Jute, unter dem Einflusse von Luft, Licht und namentlich von Feuchtigkeit mürbe und brüchig zu werden, zu beseitigen.

Ein anderes sehr interessantes Patent ist kürzlich in England erteilt worden. Gegenüber den bisherigen Kunstseidearten hat das nach diesem Verfahren erzeugte Produkt einen erheblichen Vorsprung, denn es ist nicht allein unverbrennlich, sondern setzt auch der Feuchtigkeit, Säuren und Alkohol usw. sichtlichen Widerstand entgegen. Die neue Kunstseidenfaser besteht nämlich aus gesponnenem Glas in Fäden, die wegen ihres geringen Durchmessers von etwa einem Achtzehntel eines menschlichen Haares kaum mehr vom Auge wahrgenommen werden können. Durch Zusatz verschiedener Chemikalien erhalten diese dünnen Fäden Glanz und Geschmeidigkeit, so daß sie fester und haltbarer sind, als irgend eine andere Art von Kunstseide. Sie können zu Garn, zu Posamentierwaren oder zu Webwaren ohne alle Schwierigkeiten verarbeitet werden. Auch sollen ihre Herstellungskosten nur ungefähr 1,10 bis 1,30 Mk. für 1 kg betragen. Gegenüber den Selbstkosten der übrigen Kunstseide, die ungefähr 5.80 bis 7 Mk. per Kilo betragen, muß der genannte Preis als auffallend billig gelten.

Die letzten Jahre haben gelehrt, daß dieser neuen Industrie eine größere Zukunft bevorsteht als die, an welche ihre Pioniere ursprünglich wohl gedacht haben. Wie bei so manchem Problem, zeigt sich auch hier, daß die enge Fassung, in der Erfindungen zunächst auftauchen, sich erweitert und daß kühne Schöpfungen ihren Lohn mit sich bringen, indem sie uns neben dem Erstrebten auch noch Unverhofftes zuteil werden lassen. Micksch.

Mineral-Gummi Iso-Butad. Von der Firma Schliemann & Co. in Hannover-Linden gehen uns nachstehende Mitteilungen zu: Iso-Butad gleicht dem aus Amerika bezogenen Mineral-Rubber und ist wie letzterer ein Naturprodukt, welches aus Asphalt dargestellt wird; man kann es daher auch als Asphalt bezeichnen. Der Geologe würde es Elatcrit nennen, eine gummiartige Masse, die an verschiedenen Stellen der Erde gefunden wird, u. a. in Kohlenflöze eingesprengt vorkommt Chemisch ist Isobutad aus denselben Atomen aufgebaut wie Kautschuk; daher ist die Bezeichnung Mineralgummi — ein Gegensatz zum Pflanzengummi — berechtigt und auch in der Literatur, z. B im Lunge, gebräuchlich. — Das spez. Gew. des Isobutad gleicht nahezu dem des Kautschuk; der Schmelzpunkt liegt über 150°. — Isobutad hat die Eigenschaft, sich nicht nur gut und leicht mit Kautschuk zu mischen, sondern auch im übrigen (z. B beim Vulkanisieren) wie Kautschuk zu verhalten. Isobutad kann dem Kautschuk in erheblichen Mengen — bis zu 30% — zugesetzt werden, ohne die Eigenschaften des Kautschuks zu verändern; die Zerreißfestigkeit bleibt dieselbe und auch die Dehnbarkeit leidet nicht. Es ist daher ein Zusatzmittel, welches nicht wie die sonst üblichen mineralischen Zusätze die Mischung verschlechtert. Bei Dauerproben hat es sich sogar gezeigt, daß sich die unveränderlichen Eigenschaften des Tausende von Jahren alten Mineralgummis auf den Kautschuk überträgt; die Mischungen werden weniger leicht

brüchig und hart. Isobutad ist von allen leichtflüchtigen Oelen befreit, daher ist die beim Vulkanisieren so gefürchtete Blasenbildung ausgeschlossen. Man kann, ohne Verschlechterung der Qualität, mehr Isobutad als die sonst üblichen Füllmassen mineralischer Natur (Schmerspat, Kreide etc.) zusetzen. — Auch zur Erhöhung des Schmelzpunkts wird Isobutad verwandt z. B. in der Kabelindustrie, bei Stopfbüchsenpackungen etc.

Zerstörungen an Kunstseide. (Von Dr. C. Bottler, Jülich.) Auf dem Lager der mir unterstehenden Fabrik ergab sich hier und da beim Bündeln und Einschlagen der Kunstseide, womit jedesmal eine nochmalige Revision der Ware verknüpft wird, daß an einzelnen Strähnen lose herabhängende Fäden sichtbar waren, ein Umstand, der in solcher Häufigkeit unmöglich bei der ersten Revision übersehen sein konnte; noch mehr als das, es fanden sich ganze Schichten, die wie mit einem Messer glatt durchschnitten schienen. Eine Zersetzung etwa, auf Grund nachträglich eingetretener saurer Eigenschaft des Materials, wie sie anderweitig beobachtet worden ist — ein Fabrikationsfehler dessen Ursache uns vom Anfang der Dinge an bekannt ist und den wir daher verläßlich zu vermeiden wissen — konnte nicht in Frage kommen. Es mußte als Nächstes die Vermutung entstehen, daß Nagetiere, Ratten oder Mäuse, die Ursache seien, obgleich die glatte Beschaffenheit der Trennungsstellen keineswegs für ein Annagen sprachen, ganz abgesehen davon, daß Bauart und Abschluß des Lagerraums von vornherein auf völlige Ausschließung derartigen Ungeziefers vorgesehen war. Eine Kontrolle nach dieser Richtung bestätigte denn auch, daß Ungeziefer dieser Art nicht vorhanden war, so daß als letzte Vermutung, bei der absoluten Gesundheit der Ware, der Verdacht eines böswilligen Schabernacks durch Angestellte allein übrig blieb. Nicht wenig überrascht war ich, als mir der Betriebsleiter, welcher der zunächst rätselhaften Angelegenheit mit großem Eifer nachging, vor Kurzem die Mitteilung machen konnte, daß ihm die Aufklärung der Sache gelungen sei und zwar hatte er die sog. Hausgrille (auch Heimchen genannt) als den Feind und Zerstörer herausgefunden. Ich muß gestehen — und zwar wird es wahrscheinlich mit mir noch vielen anderen so gehen — daß ich bis dahin von der Naturgeschichte und der Lebensweise dieses Insekts so gut wie nichts kannte, überhaupt dieses noch nie zu Gesicht bekommen hatte, was bei dem scheuen Wesen des Tieres und seiner Unsichtbarkeit für gewönlich am Tage, wohl zu erklären ist. Ich hatte, mangels Wahrnehmung, bis dahin auch keine Ahnung, daß die Fabrikräume überhaupt solche Gäste beherbergten und glaubte der Mitteilung daher Zweifel entgegenbringen zu sollen. Nachdem mir aber darauf eine eingefangene Grille, in einem verschlossenen gläsernen Standgefäß zu längerer Beobachtung in mein Privatbureau gestellt wurde, konnte ich mich bald über jeden Zweifel überzeugen, daß die bis dahin rätselhaften Zerstörungen tatsächlich von diesem Insekt bewerkstelligt wurden. Es wurden zwei Versuche angestellt, das eine Mal mit einem Strahn Nitrofäden (undenitriert) die das Insekt innerhalb 2 bis 3 Wochen in seinem größeren Teil durchaus zerstörte und stellenweise bis zu Staub zerkleinerte, dabei beweisend, daß ihm das Nitromolekül als Nahrung keineswegs unzuträglich war, während es, darauf zu einem fertigen Zellulosestrahn gesetzt, diesen sofort gleichfalls annahm und ihn in der zu Anfang beschriebenen Art quer, und zwar an mehreren Angriffspunkten, glatt durchschnitt! Nach etwa 14 Tagen war das Tier eingegangen, vermutlich aus dem Grunde, weil diese einseitige Ernährung für die Dauer doch nicht genügte. Es ist zu vermuten, daß auch andern schon solche für sie unerklärbaren Zerstörungen an Kunstseide in der Praxis begegnet sind und gibt mir das Anlaß, die Wahrnehmung zu veröffentlichen; möglicherweise wäre sie aber für den einen oder anderen doch nichts Neues. In solchen Fällen wäre ich für eine Mitteilung dankbar, denn mit der Erkenntnis der Ursache kann erst der noch schwierigere Teil der Aufgabe, wie diesem im Verborgenen in Löchern, Mauerritzen usw. hausenden Tier mit Erfolg beizukommen ist, um es auszurotten, gelöst werden.

Verwendung von Korkabfällen. Bei der Verarbeitung von Korken ergibt sich eine enorme Menge von Abfall, welcher unvermeidlich ist und der ungefähr die Hälfte des gesamten Materials ausmacht; diese Abfälle sind aber in Wirklichkeit kein Verlust, da sie noch zu den verschiedensten Zwecken Verwendung finden. Korksteine, Korkplatten und Korkformstücke werden hergestellt aus in verschiedenen Feinheitsgraden zerkleinerten Korkabfällen, welche mit einem Bindemittel zu einer mehr oder weniger festen Masse gemengt und dann in Formen gepreßt und getrocknet werden. Sie dienen als Isolier- und Baumaterial, zeichnen sich aus zunächst durch außerordentliche Leichtigkeit (ein Korkstein in Ziegelformat wiegt nur etwa 500 g), vermöge welcher sie überall dort angewendet werden können, wo es sich um Aufstellung leichter Mauern handelt, ferner durch ungemein geringe Wärmeleitungsfähigkeit, welche sie geeignet macht zur Umhüllung von Dampfkesseln und Rohrleitungen, um das Ausströmen von Wärme zu verhindern. Die Festigkeit ist eine außerordentlich große. Die Korksteine und -platten lassen sich sägen, schneiden, können mittels Nägel und Schrauben befestigt werden, lassen sich mittels Mörtel, Zement oder Gips wie Ziegelsteine vermauern; sie sind aber nicht wasserdicht und müssen daher, wo sie mit Wasser in Berührung kommen, asphaltiert oder geteert werden. Korkplatten werden auch zu Schallabschlußwänden, um Räume gegen von außen kommende Geräusche abzuschließen, und außerdem zu Fußbodenisolierung verwendet. — Korkscheiben zum Belegen von Metallpfropfen sind in der Korkindustrie bereits ein wichtiger Handelsartikel geworden. Zur Fabrikation von Linoleum finden Korkabfälle eine große Verwendung. Ferner verwertet man Kork zur Herstellung von Schuhsohlen, Schwimmanzügen (Korkwesten), Zigarettenspitzen, Handgriffen bei Apparaten, Polierscheiben, Korkschwimmern bei Vergasern von Automobilen und noch für verschiedene andere Zwecke. (Bayr. Ind. u. Gew.-Blatt.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8h. P. 26 987. Messerträger zur Verwendung beim Ausschneiden von Mustern aus farbigen Tafeln zur Herstellung von Inlaid-Linoleum. — R. H. Parfitt in East Greenwich, Engl. — 16. V. 11.

12o. E. 20 963. Darstellung azetonlöslicher Zelluloseacetate. — (Zus. zu Pat. 252706). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld. — 29. XI. 05.

39b. K. 52641. Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk, von ungesättigten fetten Oelen und deren Derivaten. — Dr. Hans Klopstock in Berlin. 20. IX. 12.

8k. L. 32 835. Verfahren zum Imprägnieren von Geweben für Luftfahrzeugflächen mit Hilfe von Zelluloseester-Lösungen organischer Säuren. — A. Leduc, Heitz & Co. in Levallois-Perret. — 29. VII. 11.

39a. D. 24 602. Herstellung zellenhaltiger Kautschukgegenstände aus gelochten und vollen Kautschukplatten, die miteinander zusammengeklebt sind. — H. Dogny und V. Henri in Paris. — 30. I. 11.

8m. C. 22 526. Verfahren zum Beizen von Faserstoffen, Leder und ähnlichen Produkten. — Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk Berlin. — 26. I. 11.

12p. W. 39 126. Herstellung wasserlöslicher Fluorleimverbindungen. — Dr. S. Weißbein in Charlottenburg. — 19. II. 12.

29a. S. 36 520. Herstellung von Kunstfäden. (Zus. z. Pat. 35717). — Dr. L. Sarason in Berlin. — 13. VI. 12.

78a. V. 10 703. Herstellung von Nitrozellulose. — Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G., in Kelsterbach a. M. — 5. III. 12.

29b. L. 34 590. Verfahren zum Haspeln von Seidencocons. — Bernard Loewe in Paris. — 18. 6. 12.

Erteilungen.

58h. 257 147. Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz u. dgl. — Pieschel & Zimmer, Langenhessen-Werdau. — 23. VII. 12.

39b. 257 065. Verfahren zur Herstellung einer bernsteinähnlichen Masse. — J. Bahret, Stuttgart. — 16. II. 11.

22g. 257 225. Sicherung von Schiffskörpern gegen das Ansetzen von Muscheln. — Dr. E. Liebreich in Berlin. — 15. VI. 11.

29c. 257 237. Spinnmaschine, bei der die aus den einzelnen Fäden der Spinnvorrichtung austretenden Einzelfäden entweder unmittelbar oder nach Durchgang durch eine Zwirnvorrichtung mittels eines hin und her bewegten Fadenführers als Fadenbündel in Kreuzwindungen auf Spulen geführt werden. — Gebr. Franke in Chemnitz und Oskar Müller in Köln. — 4. IX. 10.

39a. 257 227. Herstellung fertiger Filmbänder aus einer wässerigen Zelluloselösung, insbesondere einer Zellulose-Natriumxanthogenatlösung. — Dr. E. Brandenberger in Thaon-les-Vosges. — 20. XI. 10.

12o. 257 600. Darstellung von 2. 3-Dihalogen-2-methylbutan. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 23. X. 11.

12o. 257 640. Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. — Dr. H. Staudinger in Zürich. — 4. IX. 10.

22h. 257 601. Herstellung von hartelastisch und glänzend auftrocknenden Lacken aus Holzöl ohne andere fette Oele und Harze. — S. H. Cohn in Neukölln. — 7. II. 12.

Gebrauchsmuster.

39a. 536 872. Knopf mit Gelatineüberzug. — G. Würsching in Nürnberg. — 2. XII. 12.

39a. 537 181. Vulkanisierapparat mit Dampfbad. — W. Frost und Harvey Frost & Co. in London. — 18. XII. 12.

39a. 539 378. Form zur Herstellung nahtloser Gummischweißblätter vermittels Tauchverfahrens. — M. Steinberg in Köln. — 31. XII. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. März 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 6

Die Entwicklung der Sulfit- und Natron-Zellstoffindustrie.

Von Dr. Arthur Klein.[1])

Die Erzeugung von Holz-, Gras- und Strohzellulose beträgt jährlich 3 3/4—4 Millionen Tonnen; von dieser Menge werden in Europa 60%, in Amerika 40% erzeugt, während die Erzeugung der anderen Weltteile ohne Bedeutung ist. In diesen Zahlen ist die Erzeugung von Holzschliff (mechan. Holzstoff) nicht mitberücksichtigt.

Der Verkaufswert des jährlich erzeugten Zellstoffes kann mit 8—900 Millionen Francs eingeschätzt werden, wobei vom volkswirtschaftlichen Standpunkte besonders interessant ist, daß die von der Zellstoffindustrie ausbezahlten Arbeitslöhne und Gehälter ein Viertel bis ein Halb (je nach den verschiedenen Ländern und nach der Größe der Einzelbetriebe verschieden!) des Erzeugniswertes darstellen und daß ein großer Teil des wichtigsten Rohstoffes, des Holzes, entsprechend 30—50% der Gesamtkosten, bevor die Zellulosefabrikation diesen so intensiv verwertete, nutzlos verfaulte oder verbrannte.

Die Zellulose, die man aus Holz, Stroh und Gräsern auf chemischem Wege im großen fabrikationsmäßig erzeugt, wird nach zwei Verfahren gewonnen. Das eine Verfahren beruht auf der Verwendung saurer schwefligsaurer Salzlösungen, das andere Verfahren auf der Verwendung alkalischer Natronlösungen.

Das erste Verfahren heißt kurz das Sulfitverfahren und ist ein saurer Aufschließungsprozeß, das andere ist ein alkalisches Verfahren und wird Natronverfahren genannt.

Das Natronverfahren ist das ältere Verfahren und wird in zwei Arten geübt. Nach dem ersteren ursprünglich von Watt und Burgess 1853 und von Houghton 1857 eingeführten „Soda" oder richtiger „Aetznatron" Verfahren verwendet man wässerige Alkalilösungen, die der Hauptsache nach aus kaustischem und auch kohlensaurem Natron bestehen. Ein später aufgekommenes Alkaliverfahren, das sogen. Sulfatverfahren, das Dahl Anfang der 80er Jahre einführte, benützt Laugen, die außer diesen Natronsalzen größere Mengen, hauptsächlich von Natrium-Sulfid, daneben auch Sulfit und andere Schwefelverbindungen enthalten.

Das Sulfitverfahren beruht auf der Verwendung doppeltschwefligsaurer Kalk- oder Magnesialösung oder Gemischen beider und ist zuerst von Tilghman (1866) versucht worden. Grundlegend für das Verfahren waren aber Mitscherlichs Arbeiten (1874) und die Erfahrungen seiner Konzessionäre. Zur Herstellung von Zellulose sind außer diesen Verfahren auch andere Verfahren patentiert oder publiziert worden, wobei sowohl alkalische und saure, wie auch neutrale Aufschließungsmittel versucht wurden. Praktische größere Bedeutung kommt heute, außer den zwei Verfahren, dem Sulfit und Natron, keinem Verfahren mehr zu.

Die Zelluloseindustrie ist noch verhältnismäßig jung. Den raschen Aufschwung verdankt sie einerseits dem wachsenden Bedürfnisse nach Papier, wohl hauptsächlich für Druck und Emballagezwecke, andererseits dem Umstande, daß viele Erfahrungen anderer älterer Industrien verwertet werden konnten und daß auch technisch und wissenschaftlich gebildete Männer, besonders in Deutschland und Oesterreich, in den letzten Jahrzehnten auch in Skandinavien in steigender Anzahl in den Dienst der Zellstoffindustrie traten. Der vorhandene und zunehmende Bedarf sicherte die rasche Entwicklung der Zelluloseindustrie und weil die Betriebstechniker sich um die Durchbildung und Erforschung der Fabrikationsart erfolgreich bemühen konnten, kam die Entwicklung der Zelluloseindustrie nicht aus der richtigen Bahn.

Zellulose ist ein Sammelname. Die Grundtype der Zellulose ist die Baumwollzellulose. Diese ist eine gesättigte Verbindung $(2\ C_6H_{10}O_5)\ n$ wobei n unbekannt ist. Prozentuell ist die Zusammensetzung der Baumwollzellulose 44,4% C. 6,2% H. 49,4% O. Die Zellulose ist farblos, hat das spezifische Gewicht 1,54 und verhält sich gegen Salpeter- oder Essigsäure wie ein dreiwertiger Alkohol. Zellulose ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Nach den neueren Anschauungen wird Zellulose als ein festes, gelatiniertes Kolloid angesehen. Die Zellulose reagiert gleichzeitig wie eine schwache Säure und eine noch schwächere Base. Bei Berührung mit wässrigen Lösungen spaltet sie gleichzeitig OH und H Jonen ab und als Rest bleibt ein zusammengesetztes, nicht dissoziierbares Molekül. Dieser

[1]) Vortrag gehalten am 8. Februar 1913 in Wien in der I. Hauptversammlung des österr.-ungar. Zellstoff-Chemiker-Vereins.

nicht dissoziierte Teil wird als Lösungsmittel der dissozierten Teile angenommen und bei bestimmten Verhältnissen stehen die 3 Teile dieses variablen Aggregates im Gleichgewichte.

Nach Cross und Bevan ist für die Einteilung der verschiedenen Zellulosen maßgebend:

1. der Widerstand, der hydrolysierenden und oxydierenden Agentien entgegengesetzt wird;
2. die prozentuale Ausbeute an Furfurol
$$\left(\begin{array}{l} CH = C - H \\ | \qquad\quad >O \\ CH - C - CHO \end{array}\right)$$
beim Kochen mit verdünnter Salzsäure;
3. das prozentuelle Verhältnis, der im Molekül enthaltenen Kohlenstoff-Atome zu den Sauerstoff-Atomen.

Es ergeben sich darnach diese 3 Hauptgruppen.

	A Gruppe der Baumwollzellulose	B Gruppe dei Holzzellulosen	C Gruppe der Zellulosen von Gräsern und Stroharten
	Type: Baumwollzellulose	Type: Jute	Type: Strohzellulose
Enthaltene C %	44,0—44,4	43,0—43.5	41,5 – 42.5
„ O %	50.0	51.0	53,0
Furfurolausbeute	0.1 - 0.4 %	3,0—6.0%	12.0—15,0%
	enthält keine aktiven CO-Gruppen	wenige freie CO-Gruppen	beträchtliche Anzahl von aktiven CO-Gruppen

Außer diesen gibt es nach Croß und Bevan noch leicht hydrolytisch zersetzbare Hemizellulosen und zusammengesetzte Zellulosen.

Die Zellulosen der Gruppe B werden meist als Produkte der Zersetzung von zusammengesetzten Zellulosen gewonnen und sind als z. T. hydratisiert oder hydrolysiert anzusehen. Die Zellulosen der Gruppe C sind meist Gemische in Bezug auf Struktur und auch in chemischer Beziehung.

Die Härte der verholzten Zellulosefasern — des Holzes — wird verursacht durch das Lignin. Lignin ist ein Produkt der Zellulose und noch ein ziemlich mysteriöser Körper. Sicher ist, daß im Lignin Methoxylgruppen enthalten sind, die bei der Holzdestillation Methylalkohol und Essigsäure ergeben. Klason nimmt an, daß Lignin nicht homogen sei, sondern mindestens 2 Hauptbestandteile enthält und im wesentlichen eine Kondensation von Koniferyl und Oxykoniferylalkohol darstellt, wobei Lignin im Holze nicht an Kohlehydrate gebunden vorkommt.

Interessant und mir richtiger erscheint die Theorie von Wislicenus, nach der man auch verstehen kann, weshalb Hölzer gleicher Art auf verschiedenem Boden und in verschiedenem Klima gewachsen, sich bei der Zellulosefabrikation auch verschieden verhalten und Hochgebirgshölzer andere Laugen und andere Kochzeiten zweckmäßigerweise haben sollen, als z. B. Holz, das auf flachem Gelände schneller wächst. Diese neuere von Wislicenus stammende Anschauung fußt auf der Kolloidtheorie. Der Kambialsaft, der in der sommerlichen Vegetationstätigkeit im Kambinalgewebe zwischen Holz- und Bastschicht zirkuliert, enthält Krystalloide (Zucker, Salze und Pflanzensäuren) und Kolloide, die physiologisch Prokambium oder Bildungsstoffe genannt werden. Nach dem Ostwald und Freundlichschen Adsorptionsgesetz:

$$\frac{(\text{Oberfläche})^n}{\text{Lösung}} = K$$

wobei n der Exponent und damit K (Konstante) von der Natur der beteiligten Kolloide abhängen, haben alle Kolloide ihre spezifischen Exponenten und damit ist ihre Adsorption verschieden. Von dem Oberflächenkörper Zellulose werden in den Pflanzen die Kolloide des Kambialsaftes adsorbiert. Solche adsorbierte kolloide Polysacharide (Xylan, Dextran, Mannan etc.) bilden sich durch die Kondensation aus Monosachariden, ebenso soll auch das Lignin adsorbiert werden. Außerdem koagulieren aber auch diese Kolloide zu größeren Komplexen, Hydrogelen, die als Häute und verschiedene Strukturgebilde auftreten. Es machen sich außer der Adsorptionswirkung bei der Holzbildung jedenfalls aber auch elektrochemische Einflüsse (Jonenwirkung und Kataphorese) geltend. Nach dieser Kolloidtheorie zerfällt also die Holzbildung in zwei Stufen. Die erste Stufe ist die Bildung der kolloiden Zellulosehydrogele in den pflanzlichen Geweben als chemisch-indifferente Oberflächenkörper, während die zweite Stufe die Verholzung dieses Oberflächenkörpers durch Adsorption und Gelhautbildung aus den kolloiden Prokambiumstoffen des Kambialsaftes ist. Nach dieser Wislicenusschen Theorie ist Lignin ein wechselndes Gemenge ausgeschiedener Kolloide aus dem Saftstrome, das aus Oxydationsstoffen von Pentosanen oder Hexosanen besteht und das zum Teile reversibel, zum Teile irreversibel an die Zellulose adsorbiert wäre.

Von den charakteristischen Eigenschaften der Holzsubstanz ist außer ihrer leichteren hydrolytischen Zersetzung die direkte Addierung von Halogenen besonders beachtenswert. Das Lignin charakterisiert sich dadurch als eine ungesättigte Verbindung, deren weitere Kennzeichen die Anwesenheit von Methoxylgruppen ($O \cdot CH_3$) und die geringe Anzahl reaktionsfähiger Hydroxyl (OH)-Gruppen sind.

Nach dieser Anschauung kann man annehmen, daß die Abspaltung der adsorbierten Holzsubstanz beim Kochprozesse primär stattfindet und sekundär dann das Lignin in lösliche Verbindungen überführt wird oder was mir noch wahrscheinlicher erscheint, daß unter teilweisem hydrolytischen Abbau des Lignins lösliche Produkte gebildet werden. Diese chemischen Vorgänge, die noch lange nicht geklärt sind, erscheinen ziemlich kompliziert.

Maßgebend dafür, ob ein Kochverfahren zur Zelluloseherstellung geeignet sei, ist aber nicht nur, daß das Lignin aus dem Holze ausgelöst wird, sondern, daß eine Zersetzung z. B. durch Deshydratation oder Oxydation dieser aus dem Lignin gebildeten löslichen Produkte verhütet wird. Verfahren, die nur das erstere erreichten, wie z. B. das Pictet-Verfahren (1882) konnten deshalb sich auch nicht einführen.

Noch weniger erforscht als die Zusammensetzung des Holzes ist die des Strohes. Dem Ligninanteil des Strohes schreiben Croß und Bevan eine ringförmige Zusammensetzung zu, was wahrscheinlich ist, weil man daraus die Vermehrung der Hippursäuremenge im Harne von Tieren nach Stroh und Heufütterung erklären kann. Noch unaufgeklärt ist es, wie Kieselsäure im Stroh gebunden ist oder entsteht. Ein großer Teil der Siliciumverbindung ist wasserlöslich, der Rest ist amorph. Es ist nicht unmöglich, daß Kieselsäure in Strohzellen als leicht lösliche amorphe Modifikation auftritt, aber undenkbar wäre es auch nicht, daß Kieselsäure erst bei Verbrennung des Strohes entstünde und im Stroh eine Siliciumverbindung enthalten wäre, wobei Silicium an Stelle von Kohlenstoff in eine organische Verbindung getreten ist. Natürlicherweise ist über die Vorgänge beim Strohkochprozeß noch weniger bekannt, als über die Holzkochprozesse, weil die Zusammensetzung des Strohes noch gar nicht erforscht ist.

Es steht fest, daß die Verunreinigungen der Strohzellulose aus dem Strohe leichter herausgelöst werden, als aus dem Holze und aus dem Esparto noch leichter, als aus Stroh. Wahrscheinlich ist, daß dabei nicht eine einheitliche, sondern auch verschiedene Reaktionen statt-

finden, doch ist nur das eine sicher, daß diese Reaktionen noch ganz unaufgeklärt sind und keine einheitliche Theorie dieser Vorgänge sich heute aufstellen läßt.

Das Sulfitverfahren wird fast ausschließlich zur Gewinnung von Zellstoff aus Fichten- und Tannenholz, seltener zur Verarbeitung von Aspen, Pappel- und Kieferholz benützt. Von Raitt sind interessante Versuche mit Bambus, von Nemethy ein Sulfitverfahren für Gewinnung von Strohzellulose veröffentlicht worden, auch andere Pflanzenarten wurden mit Sulfitlösungen behandelt. Die interessantesten Veröffentlichungen über solche Versuche in letzter Zeit sind vom Amerikanischen „Department of Agriculture" veranlaßt worden.

Aus theoretischen Gründen scheidet von vorneherein das Sulfitverfahren aus für Pflanzenstoffe, die große Mengen von Gerbsäure enthalten, ferner aus praktischen Gründen für solche Pflanzenstoffe, die stark harzhaltig sind. Die Ursache für ersteres ist, daß durch Gerbsäure eine Oxydation der schwefligen Säure unter gleichzeitiger Reduktion der Gerbsäure stattfindet, während die Verarbeitung stark harzhaltiger Hölzer durch Sulfitlaugen deshalb nicht zweckmäßig scheint, weil das Harz nicht so vollständig ausgelöst wird, um in der Papierfabrik keine Schwierigkeiten mehr zu verursachen. Auch Pflanzenstoffe, die stark grün gefärbt sind durch Chlorophyll, verlieren schwer völlig die grüne Farbe, ohne großen Chloraufwand beim nachherigen Bleichen, wenn nicht das alkalische Aufschließungsverfahren verwendet worden war.

Wenn die Erfahrungen, die über das Sulfitverfahren heute vorliegen, mit den Vorschriften und Ratschlägen Mitscherlichs in dessen Geheimschriften verglichen werden, ist festzustellen, daß die grundlegende Beobachtung, die Wirkung der Sulfitkochlauge beginne bei 106—110° C. von Mitscherlich mitgeteilt wurde. Auch die Mitteilung Mitscherlichs, daß es sehr wichtig sei, beim Abgasen im ersten Stadium des Kochprozesses gut aufzupassen und damit vorsichtig zu sein, ist durchaus maßgebend geblieben. Die wichtigste Veränderung außer verschiedenen kleineren Abänderungen ist wohl, daß man die von Mitscherlich als zulässig erachteten Temperaturen, wenn auch nicht überall, mit dem Erfolge guten Stoff zu erhalten, längst überschreitet, um den Kochprozeß abzukürzen und daß beim Abkochen außer der Mitscherlichschen Kalkprobe, dem Prüfen vom Geruch und der Farbe der Kochlaugen auch allgemein die Titrierung mit Jodlösung der Kochlaugen, eingeführt und geübt wird.

Heute versteht man es, die Holzzellulose durch Beobachtung der erfahrungsmäßig zweckmäßigsten Führung des Kochverfahrens den Bedürfnissen des Papierfabrikanten anzupassen. Man weiß z. B., daß eine gut bleichfähig abgekochte Zellulose, wenn die Kochtemperatur etwa 126° C. nicht überschreitet, für fettdichte Papiere besonders gut geeignet ist, man kann den Kochprozeß den Verschiedenheiten des Holzes anpassen, kurz man hat die auf Jahrzehnte langer Erfahrung und Beobachtung begründete Empirik des Kochprozesses zur Hilfe, die natürlicherweise als die Zellstoffindustrie entstand, noch fehlte. In vielen Fabriken ist an Stelle des indirekten Heizens der Zellulosekocher das direkte Heizen, das Carl Kellner einführte, getreten, obzwar in den letzten Jahren wieder eine ganze Anzahl Betriebe zum indirekten Heizsysteme zurückkehrte, seit es gelungen ist, Kupferheizrohre zu erzeugen, die die Fähigkeit einer sehr guten Wärmeübertragung besitzen, neben einer ziemlichen Lebensdauer.

Das von Mitscherlich vor dem Kochen geübte Dämpfen des Kochgutes, das schon J. R. Haskell (amer. Patent 63044 vom 19. März 1867) empfahl, wird heute noch vielfach geübt, obzwar gleiche Resultate oder wie manche behaupten, noch bessere Ergebnisse erzielt werden, wenn man den mit Holz gefüllten Kocher anstatt zu dämpfen vor dem Laugenauflassen mittels einer Luftpumpe evakuiert, was übrigens auch schon Anfang der 70er Jahre für das Natronverfahren empfohlen wurde von Wrigley, Bruce and Seitz.

Trotzdem der erste Konzessionär Mitscherlichs Wetz schon stehende Kocher verwendete, empfahl Mitscherlich liegende Kocher und diese haben dann auch längere Zeit vorgeherrscht. Heute kommen wegen des handlicheren Füllens und vor allem wegen des raschen Leerens die stehenden Kocher fast allein noch zur Aufstellung.

Die Formen der Kocher, die in Verwendung stehen, sind sehr verschieden. Der größte Durchmesser eines Zellulosekochers, der mir bekannt, beträgt 6500 mm licht. Die größte Höhe eines stehenden Zellulosekochers finde ich bei Kirchner mit 18 Meter 30 cm, während ich in Amerika Kocher bis 56 englische Fuß gleich $16^3/_4$ m Höhe selbst gesehen habe.

Die Sturzkocher von Eckman um 180° drehbar zwecks leichter Entleerung haben sich nicht eingeführt, die verschiedenen Systeme liegender Kocher, fest und rotierend, sind heute in den neueren Betrieben fast ohne Ausnahme dem stehenden Kocher gewichen.

Der Fassungsraum des größten Kochers übersteigt 350 cbm, ist also das Mehrfache des Kocherinhaltes, den die Kochgefäße der ersten Konzessionäre Mitcherlichs 40, 60, 80 und 120 cbm hatten.

Wenn man die Steigerung des Kocherinhaltes berücksichtigt, und berechnet, daß die gesamte Kochzeit einschließlich der Nebenarbeiten, auf etwa ein Drittel der Mitscherlichschen Arbeitsdauer eingeschränkt worden ist, hat man die Erklärung, weshalb aus den kleinen einige Zentner täglich erzeugenden Zellulosefabriken Großbetriebe entstehen konnten mit einer Tagesleistung von mehreren Hundert Tonnen.

Daß die Sulfitfabriken solche Tageserzeugungen erzielen können, dazu war es nötig, daß die Hilfsarbeiten auf ein Zeitminimum eingeschränkt werden. Die rasche Bedienung der Kocher, das Kocherfüllen aus darüber gelagerten Holzsilos, das automatische Kocherentleeren durch Ausblasen des Stoffes, wie es in Skandinavien erprobt und von Carl Kellner, aber auch vor ihm schon in den 50er Jahren in der Natronzellulosefabrikation empfohlen war oder das Stoffentleeren durch Ausschlemmen wie es in neuerer Zeit immer häufiger gemacht wird, und auch das Vermeiden von Stillständen ermöglichen jetzt die intensive und ununterbrochene Arbeit der Zellstofffabriken. Besonders wichtig ist es, daß im modernen Zellulosebetriebe große Stillstände selten und auch nur meist durch Fälle höherer Gewalt entstehen.

Die früheren häufigen kleineren Stillstände in der Kocherei wegen schlechter Armaturen sind seit allgemeiner Einführung von säurebeständigen Phosphorbronze-Armaturen vermieden. Die großen Stillstände wegen undichter Kocher kommen heute nur mehr selten vor. In gut beaufsichtigten Kochern sind Undichtheiten, die den Eisenmantel durchlöchern, fast ausgeschlossen. Die von Mitscherlich empfohlene Ausbleiung ist verbessert und vervollkommnet worden, doch hat viel mehr zur Vermeidung der Ausfressungen die Verwendung z. T. guten Zementes, z. T. von Bleiglätte und Glyzerin zum Ausfugen beigetragen. Auch ohne Bleikleid halten die Kocher, wenn nur eine dichte Zementschichte das säurefeste Mauerwerk mit dem Eisenmantel verbindet. Wer Glyzerin und Bleiglätte zuerst zum Fugen verwendete, ist nicht genau festzustellen. Hingegen scheint es nach bisherigen Feststellungen, daß die Zementauskleidung ohne Bleimantel aus Amerika stammt, weil Griffin und Little angeben, daß G. F. Russell schon 1888 seine erfolgreichen Versuche mit diesem Kocherschutze begann.



Die Salomon-Brüngger-Kocher ohne Auskleidung, mit Dampfmantel und selbsterneuernder Schutzkruste haben sich nicht behauptet und die in Amerika von Schenck empfohlenen Broncekocher (ca. 8% Zinn und 92% Kupfer) sind ganz verschwunden.

Die Schwierigkeiten der Laugenerzeugung sind heute erledigt und der Wunsch möglichst rasch — d. h. mit viel freier Säure — kochen zu können, kann auch erfüllt werden, wenn das Prinzip bei Konstruktion eines der vielen Laugensysteme beachtet wird: „gute Kühlung der Gase bei großen Absorptionsflächen“, was meist durch Tropfenbildung, manchesmal auch durch Zerstäuben der Flüssigkeit, ziemlich häufig aber mittels Durchleiten großer Gasmengen durch verhältnismäßig kleine Flüssigkeitsmengen erreicht wird.

Die Nebenarbeiten der Zellstoffbetriebe: Holzaufbereitung, Zerfasern und Sortieren, Bleichen und Trocknen des Stoffes haben auch die nötigen Fortschritte gemacht, um die Entwicklungsfähigkeit der Anlagen nicht zu behindern. Von dieser Entwicklung der Nebenbetriebe hat die ältere Schwester der Sulfitindustrie, die Natronzellulosefabrikation natürlich auch Vorteile gehabt, ebenso wie andere Verbesserungen des Sulfitverfahrens, wenn auch nur manchesmal durch Aneiferung der Betriebe des konkurrierenden Natronverfahrens, auf die Entwicklung einwirkten.

Die ersten Natronzellstoffabriken, die Holz verarbeiteten, kamen in Amerika in Betrieb. Chs. Watt und Hugh Burgess, die 1853 ihr Verfahren patentierten, führten dieses einige Jahre später schon in einer pennsylvanischen Fabrik aus. Es kamen stehende Kocher zur Anwendung, wobei Aetznatronlösung von 12° Bé 6 Stunden lang bei etwa 4½ Atmosphären auf das Holz einwirkte und der fertiggekochte Stoff abgeblasen wurde. F. B. Houghton benützte liegende Kocher, in die Siebwagen eingeschoben wurden, heizte indirekt, wobei Heizschlangen mit überhitztem Wasser verwendet wurden und das Wasser außerhalb des Kochers erwärmt wurde. Die Natronlaugen hatten 6—7° Bé, der Kochdruck betrug 10—12 Atm. W. Lee und die erste deutsche Fabrik von M. Dresel arbeiteten ähnlich wie Houghton, nur waren die Kochkessel mittels direkten Feuers erwärmt. Die bestehenden deutschen Natronfabriken arbeiten zum Teile noch heute mit ähnlichen Kochern. G. Sinclair benützte dann stehende doppelwandige Kocher, wobei innen gelochte Boden und Deckel vorhanden waren, während der äußere Kocher direkt mittels Feuer erhitzt wurde. Nach einer anderen Bauart, die noch heute von Espartofabriken benützt wird, führt man unter den gelöcherten inneren Boden des Kochers den Koch-Dampf ein.

Das System von Alb Ungerer (1871), der mehrere Kocher miteinander benützte und sein auf dem Gegenstromprinzipe beruhendes Diffusionsverfahren, haben sich weiter nicht eingeführt. Heute sind in den neueren modernen Natronfabriken die stehenden um ihre kurze Axe rotierenden Sturzkocher am häufigsten. Diese werden fast ausschließlich geschweißt aus einem Stücke erzeugt. Der größte geschweißte Kocher, den die bedeutendste Spezialfabrik von Pintsch mit Rücksicht auf Transportverhältnisse bisher erzeugen konnte, hat 45 cbm Fassungsraum. In den Strohzellulosefabriken haben sich aber auch die Kugelkocher gehalten, während die Espartofabriken meist Sinclair-Kocher benützen.

Beim Sulfitverfahren verursachen die Ablaugen Schwierigkeiten, weil eine Regenerierung der darin enthaltenen und nutzbar zu machenden Stoffe durch Eindampfen nicht lohnt. Bei der Natronzellulosefabrikation war die Wiedergewinnung der Natronsalze ein wichtiges Erfordernis der Lebensfähigkeit des Verfahrens, weil die Natronsalze viel kostspieliger sind, als die Bisulfitlösung. Man führte deshalb die Buff-Dunlopschen (falsch nach Shank benannte) Auslaugeapparate, die Lespermont-Wascher, die von Robert (1863) ausgebauten Diffuseure zum Auswaschen der Zellulose ein, während zum Eindampfen der Ab- und Waschlaugen Flammofen nach Leblanc, E. Porionsche Ofen und auch als deren Verbesserung anzusehende Scheibenverdampfer von Enderlein, ferner die (1853) Elliott und Russell zuerst patentierten Soda-Drehofen und verschiedene Kombinationen dieser und der Sodaschmelzofen, sowie auch von Ungerer Einspritz und Rieseltürme, sowie Vakuumverdampfapparate (zuerst benützte 1812 Howard Vakuum zum Verkochen des Zuckersaftes, 1850 wurde der erste Verdampfapparat für Zuckerlösungen von Tischbein gebaut, 1881 hat dann Buffet Vakuumapparate für Konzentrierung von Natronlaugen verwendet) eingeführt. (Schluß folgt.)

Ueber ein Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Nitrozellulose.

Von Dr. Th. Chandelon.

Von allen Industrien, welche Kollodium verarbeiten, hat die Herstellung der künstlichen Seide die ausgedehnteste Entwicklung erlebt. Diese Industrie verbraucht sehr grosse Mengen Aether und Alkohol, die sich wie folgt berechnen lassen: die tägliche Erzeugung von 1000 kg Kunstseide erfordert die Herstellung von 1500 kg Nitrozellulose und 7500—8334 l Lösungsmittel aus 2 Raumteilen Alkohol und 3 Raumteilen Aether.[1] Es ist daher eines der ersten Bestreben der Fabrikanten und Erfinder gewesen, den Verbrauch an Alkohol und Aether möglichst einzuschränken, indem man entweder ihre Menge beschränkte oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Löslichkeit der Nitrozellulose erhöhte, oder indem man den gebrauchten Aether-Alkohol wiedergewann.

Ich werde mich heute nur mit dem ersten dieser Mittel beschäftigen. Die bisher angegebenen Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit der Nitrozellulose und zur Erzielung konzentrierten Kollodiums lassen sich in zwei Klassen einteilen. Die erste Klasse betrifft Verfahren, bei denen gewisse Stoffe dem Kollodium während der Herstellung oder dem Lösungsmittel zugesetzt

[1]) Die besonders für die Herstellung künstlicher Seide geeignete Nitrozellulose liefert ⅔ ihres Gewichtes an Seide und löst sich im Verhältnis von 18—20 kg trocken gerechneter Nitrozellulose in 100 l Lösungsmittel. Wird sie unter besonderen Nitrierungsbedingungen (Zusammensetzung des Bades, Dauer, Temperatur) hergestellt und wird von besonderen Verfahren und nachträglichen Zusätzen, die man vorgeschlagen hat, abgesehen, so ist diese Nitrozellulose zur Zeit die, welche die größte Löslickeit aufweist. Man muß natürlich dem Wort „Löslichkeit“ die Bedeutung geben, die es haben muß und damit nur die größte Gewichtsmenge Nitrozellulose bezeichnen, die sich in 100 Raumteilen Lösungsmittel lösen kann. Lunge gibt dem Wort „Löslichkeit“ eine ganz andere Bedeutung (Zeitschr. angew. Chem 1901, Seite 483 u. ff. und 1906, Seite 2051 u. ff.). Für ihn bedeutet eine Löslichkeit von 85% nicht, daß 85 g Nitrozellulose sich in 100 ccm Alkohol-Aether lösen, sondern, daß die untersuchte Nitrozellulose in 100 Teilen 85 Teile Lösliches und 15 Teile Unlösliches enthält. Die Löslichkeit nach Lunge ist also der Prozentgehalt an Löslichem. Diese Mehrdeutigkeit muß man vermeiden, denn gewisse Nitrozellulosen, die nach Lunge zu 100% löslich sind, lösen sich in sehr verschiedenen Mengen in einem gleichen Volumen Lösungsmittel; manche lösen sich höchstens zu 5 g und andere zu 20 g in 100 ccm Lösungsmittel.



werden. Zu diesem Zwecke sind Metallchloride vorgeschlagen worden, z. B. Aluminiumchlorid, Manganchlorür, Chlorkalzium,[1]) ferner Chlorderivate von Alkohol und Aether, Schwefelkohlenstoff und organische Schwefelverbindungen,[2]) ferner Säuren wie Schwefelsäure,[3]) Rizinusölsulfosäure,[4]) Essigsäure[5]) u. a. m. Die andere Klasse umfaßt Verfahren, die die Zellulose von der Nitrierung umwandeln. So erhitzt Chardonnet[6]) die Zellulose in einem Luftstrome auf 150—170° während 4—8 Stunden; ähnlich erhitzt Berl[7]) die Zellulose auf hohe Temperatur in Gegenwart inerter, sauerstoffreier Gase, z. B. Kohlensäure, Stickstoff; Glum und Co[8]) erhitzen während verschiedener Zeit in Glyzerin oder Oel auf Temperaturen von 120—140°. Die Mittel der erstgenannten Klasse sind anscheinend aufgegeben, sie zeigten Mißstände, die der Erzeugung einer guten Seide im Wege standen. Die Mittel der zweiten Klasse verwandeln die Zellulose in Hydrozellulose und haben die Unzuträglichkeiten, die mit der Verwendung dieses Stoffes gegeben sind, besonders schlechte Ausbeute bei der Nitrierung und Verunreinigung der Säuren.

Ich versuchte die Aufgabe zu lösen, indem ich die Nitrozellulose einer Behandlung unterwarf, die sie löslicher machte und dabei ein für die Fadenbildung geeignetes Kollodium lieferte.[9]) Nach verschiedenen Versuchen blieb ich bei dem Verfahren, die Nitrozellulose unter Druck ($1^1/_2$—3 Atm.) während verschiedener Zeiten in Gegenwart von Wasser zu erhitzen, welches mit $1^1/_2$—3% Säure, als Schwefelsäure gerechnet, angesäuert war. Zu diesem Zwecke benutzte ich einen Autoklaven mit doppelter Wandung, dessen innerer mit Blei ausgekleideter Raum 119 Liter faßte und 7—8 kg Nitrozellulose euthalten konnte. Der Deckel war versehen mit einem Manometer, einem Sicherheitsventil und einem Hahn für Dampfaustritt. Die doppelte Wandung enthielt auch ein Manometer, ein Sicherheitsventil und am Boden einen Kondensationswasser-Ableiter. Der Apparat war um zwei seitliche Achsen drehbar, um ihn entleeren zu können, durch die eine Achse ging die Dampfzuleitung zur Erhitzung der Vorrichtung. Die Nitrozellulose wurde einige Zeit in eine saure Lösung getaucht, die mit Schwefelsäure, gewöhnlich aber mit Nitriersäure hergestellt war. Sie wurde dann abtropfen gelassen und in den Autoklaven gebracht, wo sie stark mit dieser verdünnten Säure getränkt blieb. Man brachte die Masse rasch auf 100°, schloß dann den Apparat und erhitzte weiter, bis das Manometer den gewünschten Druck anzeigte. Durch Zulassen oder Abstellen von Dampf war es leicht, diesen Druck während der festgesetzten Zeit innezuhalten. Es war von Wichtigkeit, den Verlust zu bestimmen, den die Nitrozellulose während der Behandlung erlitt, ebenso ihre Veränderung und die Löslichkeit. Der Verlust wurde dadurch bestimmt, daß von dem Gewichte der als trocken berechneten Nitrozellulose vor der Behandlung das Gewicht der Nitrozellulose nach der Behandlung, ebenfalls auf Trockensubetanz berechnet, abgezogen wurde. Die Veränderung wurde ermittelt durch Vergleich der im Lungeschen Nitrometer ermittelten Menge Stickoxyd vor und nach der Behandlung. Die Löslichkeit wurde ermittelt durch Durcharbeiten von behandelter und unbehandelter Nitrozellulose in geschlossenen Gefässen mit 100 ccm Lösungsmittelgemisch, wodurch flüssige und spinnbare Pasten erhalten wurden. Bei den Versuchen in den Tabellen II und III wurde die Löslichkeit dadurch bestimmt, daß in das Gefäß zu einer abgewogenen Menge Nitrozellulose das Lösungsmittel nach und nach zugesetzt wurde, bis eine spinnbare Lösung erhalten wurde. Die Ergebnisse sind in den untenfolgenden Tabellen enthalten.

Bemerkungen. Nr. 1 der Tabelle. Die 58,6 kg feuchter Nitrozellulose wurden in Wasser getaucht, das mit 3% Schwefelsäure angesäuert war. Dann wurde im Autoklaven behandelt, nachdem eine Probe zur Bestimmung von Wasser, Stickoxyd und Löslichkeit vorher abgetrennt war.

Nr. 2. Die 50 kg trockner Baumwolle wurden nitriert, gewaschen, abgeschleudert und gewogen. Man behandelt sie mit Wasser, das mit 3% des Nitrierbades angesäuert ist, gibt sie in den Autoklaven, nachdem ebenfalls vorher eine Probe für die oben angegebenen Bestimmungen entnommen war.

Nr. 3 und 4. Auf den Verlust wird kein Wert gelegt. Die Schießbaumwolle wird nach der Nitrierung gewaschen, bis das Waschwasser 3% Säure, als Schwefelsäure berechnet, zeigt. Sie wird dann im Autoklaven behandelt, auch hier wird eine Probe für die oben angegebenen Bestimmungen entnommen. Die Nummern 1 und 2 zeigten, daß der Verlust 0,45 und 0,20% betrug auf ein Gesamtgewicht von 120 kg Nitrozellulose, die in 16 Operationen behandelt war. Sie und Nummer 3 zeigen, daß die Veränderung der Nitrozellulose = 0 ist. Das Mittel aus den Stickoxydbestimmungen ist bei der unbehandelten Nitrozellulose 173 und bei der behandelten 178. Die Zahl 167 bei Nummer 2 ist falsch, weil dieselbe Nitrozellulose nach der Behandlung 182,1 ergab. Was die Löslichkeit anbetrifft, so ist zu bemerken, daß sie stark steigt. Das Mittel für die nicht behandelte ist 18,25 und für die behandelte 28,88%. Aus dem Ver-

[1]) Chardonnet, Französisches Patent 231230, vergl. Willems, La Soie artificielle, Paris, Verlag Tignol, Seite 24 und Süvern, Die künstliche Seide, 3. Aufl., S. 23, Berlin, Verlag von Julius Springer.

[2]) Chardonnet, a. a. O., ferner die Firma La Soie artificielle de Tubize, französisches Patent 361690, vergl. Massot, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, I., Seite 438.

[3]) Chardonnet, a. a. O., ferner Lehner, siehe Willems, S. 29.

[4]) Chardonnet, a. a. O.

[5]) Chardonnet, a. a. O.

[6]) Chardonnet, belg. P. 97110.

[7]) Berl, D. R. P. 199885, vergl. Chem. Zentralblatt.

[8]) Glum, D. R. P. 211385.

[9]) Chandelon, D. R. P. 255067 Kl. 78c, Gr. II.

Tabelle I. Säure von 3%, Druck $2,^8/_{10}$ Atm., Dauer des Erhitzens 2 Stunden.

Ordnungsnummer	Vor der Behandlung: Gewicht der zur Nitrierung verwendeten trocknen Baumwolle	Gewicht der gewaschenen und abgeschleuderten Nitrozellulose, die weiter behandelt wird	Gewicht der durch Nitrierung erhaltenen Nitrozellulose, gewaschenen und abgeschleuderten	% Wasser in der gewaschenen und abgeschleuderten Nitrozellulose	Gewicht der entsprechenden trocknen Nitrozellulose	Ausbeute	Ermitteltes Stickoxyd	Löslichkeit: Gewicht feuchter Nitrozellulose in 100 ccm Aether-Alkohol	Löslichkeit: Gewicht trockner Nitrozellulose in 100 ccm Aether-Alkohol	Nach der Behandlung: Gewicht behandelter, gewaschener und abgeschleuderter Nitrozellulose	% Wasser in der behandelten gewaschenen und abgeschleuderten Nitrozellulose	Gewicht entsprechender trockener Nitrozellulose	Verlust: Auf die angewandte Menge	Verlust: Auf 100	Ausbeute	Ermitteltes Stickoxyd	Löslichkeit: Gewicht feuchter Nitrozellulose in 100 ccm Aether-Alkohol	Löslichkeit: Gewicht trockner Nitrozellulose in 100 ccm Aether-Alkohol	Zahl der Chargen im Autoklaven	Bemerkungen
	kg	kg	kg		kg					kg		kg								
1	—	58.6	—	24.95	43.98		180,6	25	18,76	57,6	24	43,78	0,2	0.45		179	40	30	6	1
2	50		106	28,2	76,1	152,2	167	25	17,95	98	22,5	75,95	0,15	0,20	151,9	182,1	40	30,8	10	2
3	40			28,0			174	25	18	78	22,8	60,22			150,5	173	35,8	27,62	8	3
4	20			27,2				25	18,2	38	22,6	29,41			147,6	182	35	27,1	4	4

hältnis $\frac{18,25}{28,88} = 0,6319$ ergibt sich, daß, wenn ein Gewicht p von nicht behandelter Nitrozellulose a Lösungsmittel erfordert, p behandelter Nitrozellulose $a \times 0,6319$ erfordert.

Es war ferner interessant zu sehen, ob die Herabsetzung des Druckes und der Dauer des Erhitzens bei gleichbleibender Azidität die Löslichkeit stark herabsetzen könnte.

Tabelle II.
Druck 2,2 Atm. Dauer des Erhitzens verschieden. Azidität 3%.

Ordnungsnummer	Trockne nitrierte Baumwolle	Behandelte, gewaschene und abgeschleuderte Nitrozellulose	Darin % Wasser	Gewicht der entsprechenden trocknen Nitrozellulose	Dauer des Erhitzens	Ermitteltes Stickoxyd	Löslichkeit in feuchtem Zustande	Löslichkeit in trocknem Zustande	Ausbeute	Bemerkungen
	kg	kg		kg	St.					
I	5	9,5	18,8	7,71	1,20	181	35,1	28,5	154,2	Die Nitrozellulose zeigte vor der Behandlung 184 NO.
II	5	9,9	20,4	7,80	1,30	183	32,7	26	157,6	
III	5	9,8	19,6	7,90	1,50	186	32,8	26,4	158	

Die Löslichkeit ist nicht wesentlich geringer als in der vorigen Tabelle. Das Mittel ist 26,97 gegen 18,25 für die eicht behandelte Nitrozellulose nach Tabelle I. Der Faktor wird $\frac{18,25}{26,97} = 0,6766$. Vergleicht man die Zahlen dieser Tabelle unter einander, so sieht man, daß man die Erhitzungsdauer auf 1,20 Stunden herabsetzen kann, ohne daß die Löslichkeit sich ändert. Daraus folgt, daß die Unterschiede zwischen dieser Löslichkeit und der der Tabelle I auf dem niedrigen Druck beruhen müssen, der hier 2,2 Atm. betrug statt dort 2,8.

Es war ferner von Interesse, den Einfluß eines geringern Aziditätsgrades bei konstant bleibendem Druck und konstant bleibender Versuchsdauer kennen zu lernen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle III wiedergegeben.

Tabelle III.
Druck 2,2 Atm. Dauer des Erhitzens 1 Stunde, 30. Azidität wechselnd.

Ordnungsnummer	Trockne nitrierte Baumwolle	Behandelte Nitrozellulose, gewaschen und abgeschleudert	Darin Wasser	Gewicht der entsprechenden trocknen Nitrozellulose	% Säure	Ermitteltes Stickoxyd	Löslichkeit in feuchtem Zustande	Löslichkeit in trocknem Zustande	Ausbeute	Bemerkungen
	kg	kg	%	kg			kg			
I	5	10,1	22,1	7,87	2,5	188	31,9	24,85	157,4	Die Nitrozellulose zeigte vor der Behandlung 188,3 NO.
II	5	10,6	25,5	7,89	2,0	188	31,6	23,54	158	
III	5	10,2	23,2	7,83	1,5	190,1	30,0	23,04	156,6	

Die Löslichkeit sinkt hier mit der Azidität. Die Faktoren wären hier: $\frac{18,25}{24,85} = 0,7344$, $\frac{18,25}{23,54} = 0,7753$, $\frac{18,25}{23,04} = 0,7921$, wenn man immer nach Tabelle I die Zahl 18,25 für die Löslichkeit der nicht behandelten Nitrozellulose nimmt.

Ich habe außerdem versucht, dies Verfahren auf die Nitrozellulose anzuwenden, die zur Herstellung rauchlosen Pulvers dient. Bei dieser Nitrozellulose, die wegen ihrer geringen Löslichkeit kein Interesse für die Herstellung künstlicher Seide hat, war es überflüssig, die Löslichkeit wie oben angegeben zu bestimmen, es wurde nur die Viskosität im Cochiusschen Viskosimeter gemessen.

Die Nitrozellulose, die ich anwendete, war fast vollständig löslich in dem Gemisch aus 1 Raumteil Alkohol und 2 Raumteilen Aether. Bei der Untersuchung auf Löslichkeit nach dem Verfahren von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Seite 483 u. ff.), d. h. bei der Bestimmung des Prozentgehaltes an Löslichem ergaben sich 99,35% lösliche Nitrozellulose. Sie war aber wenig löslich insofern, als sie sich zu höchstens 5 g in 100 ccm des Lösungsmittelgemisches löste. Aus drei auf einander folgenden Versuchen erhielt ich 30,775 kg gewaschene und getrocknete Nitrozellulose mit 27,5% Feuchtigkeit, die also 22,312 kg trockner Nitrozellulose entsprachen. Die Behandlung im Autoklaven geschah bei einem Drucke von 2 Atmosphären 1½ Stunden mit Wasser, welches 1,5% Schwefelsäure enthielt. Nach der Behandlung betrug das Gewicht der Nitrozellulose 22,30 kg, der Verlust war mithin 0,009 oder 0,043%. Die Stickoxydbestimmung ergab vor der Behandlung 189,9 ccm als Mittel von zwei Versuchen, nach der Behandlung 190,2 als Mittel aus zwei Versuchen. 10 g der behandelten und der unbehandelten Nitrozellulose wurden in 200 ccm Aether-Alkohol gelöst. Von diesen Lösungen zeigte die, welche aus der nicht vorbehandelten Nitrozellulose bereitet war, große Viskosität, die andere war sehr flüssig. Im Cochiusschen Viskosimeter mit einer Luftblase von 3 ccm bei 18° C ergab die Lösung der nicht behandelten Nitrozellulose 421,5 Sekunden als Mittel aus drei Versuchen, die andere 8,47 Sekunden. Eine Lösung der nicht behandelten Nitrozellulose von 10 g in 300 ccm Aether-Alkohol, eine 3,33%ige Lösung also, ergab mit einer Luftblase von 1,5 ccm bei 16° C 40,55 Sekunden als Mittel aus 6 Versuchen, während eine Lösung von 24 g behandelter Nitrozellulose in 300 ccm Lösungsmittel, d. h. eine 8%ige Lösung unter denselben Bedingungen als Mittel von 6 Versuchen die Zahl 43,4 Sekunden ergab. Der Unterschied in der Konzentration war sehr groß und trotzdem war der Unterschied in der Viskosität nicht sehr erheblich. Dieser Versuch beweist auch hier wieder, daß die Löslichkeit der Nitrozellulose beträchtlich erhöht wird, daß die Veränderung der Nitrozellulose gleich Null und der Verlust unwesentlich ist.

Ist die löslich gewordene Nitrozellulose geeignet zur Herstellung künstlicher Seide? Zur Beantwortung dieser Frage wurde die Paste, die mit der Nitrozellulose der Tabellen II und III erhalten wurde, filtriert und in einer kleinen Versuchsanlage versponnen. Die erhaltene Seide wurde denitriert, gewaschen, getrocknet aber nicht gezwirnt. Sie wurde auf dem Serimeter von Dr. Gillet, Professor an der höheren Textilschule in Verviers, untersucht und verglichen mit Chardonnetseide des Handels. Die Ergebnisse waren folgende:

	Festigkeit:	Elastizität:
Seide des Handels:	189	15,3
	(Mittel aus 6 Versuchen)	
Seide aus behandelter Nitrozellulose:	218,7	16,4
	(Mittel aus 4 Versuchen)	
	235	15,17
	(Mittel aus 6 Versuchen).	

Welcher Art ist die Veränderung, die die Nitrozellulose im Laufe der Behandlung erfährt?

a) Ist es eine chemische Veränderung? Eine chemische Veränderung könnte bestehen in einer Hydratisierung, einer Dehydratisierung oder einer Denitrirung. Im ersten Falle würde eine Vergrößerung des Moleküls und damit eine Verringerung des Stickstoffgehalts eintreten, im zweiten Falle würde das Molekül kleiner werden und damit der Stickstoffgehalt wachsen, im dritten Falle müßte der Stickstoffgehalt fallen. Eine Prüfung der Ergebnisse der Tabellen zeigt, daß die Bestimmung des Stickoxydgehaltes keinen der drei Schlüsse zulässt. In der Tat ist das Mittel



	bei nicht behandelter	bei behandelter Nitrozellulose	Differenz
nach Tabelle I	174,5	179	+ 4,5
„ „ II	184	183	— 1
„ „ III	188,3	188,7	+ 0,4
Nitrozellulose für rauchloses Pulver	189,9	190,2	+ 0,3.

Diese Unterschiede können auf Versuchs- und Beobachtungsfehlern beruhen. Der einzige bemerkbare Unterschied ist der bei Tabelle I mit + 4,5. Bei dieser Zahl ist aber eine sicher unrichtige Zahl mit in Rechnung gestellt worden, 167 für die nicht behandelte Nitrozellulose gegen 182,1 für die behandelte, siehe Nr. 2 der Tabelle I. Man kann hiernach schließen, daß die Nitrozellulose keine chemische Veränderung erleidet.

b) Ist die Veränderung physikalischer Natur? Hat nicht die Größe der Micellen abgenommen? Das ist schwierig zu beantworten und ich habe Versuche in dieser Richtung nicht gemacht. Aber diese Annahme erscheint mir plausibel.

In jedem Falle findet eine Veränderung statt, die nicht von Dauer ist. Bei einigen Proben habe ich feststellen können, daß sie von ihrer erworbenen Löslichkeit nach Verlauf mehrerer Wochen nichts verloren hatten, daß sie aber diese erworbene Löslichkeit nach einjährigem Stehen in feuchtem Zustande in geschlossenen Gefäßen in der Dunkelheit vollständig verloren hatten. Die Löslichkeit war dann wieder dieselbe wie bei der Nitrozellulose, von der ausgegangen war. Praktische Bedeutung hat aber diese Beobachtung nicht, weil die Nitrozellulose sofort nach ihrer Herstellung verarbeitet wird.

Noch einige Fragen von praktischem Interesse. Zunächst die Antwort auf zwei Einwürfe, die gemacht werden könnten. 1. Ist das Verfahren nicht explosionsgefährlich? Sicherlich würde saure, trockne oder zu wenig feuchte Nitrozellulose, die im Autoklaven unter einem Drucke von 1,5—5 Atmosphären erhitzt würde, explodieren. Hier liegen aber die Verhältnisse insofern anders, als jede Nitrozellulosefaser von Wasser umgeben ist, die Explosion ist daher ausgeschlossen. Berthelot erklärt die spontane Explosion von Nitrozellulose folgendermaßen: Die an einem Punkte beginnende spontane Zersetzung wird unter dem Einflusse der Temperaturerhöhung, die sie bedingt, schneller. Die Temperatur steigert sich allmählich bis zum Entflammungspunkte 172° und es entsteht die allgemeine Explosion (Berthelot, La force des matières explosives, 3. Auflage, Band I, Seite 81 und Band II, Seite 230). Würde im vorliegenden Falle an einem Orte eine Zersetzung eintreten, so würde die entwickelte Hitze durch das an allen Punkten vorhandene Wasser sofort aufgenommen werden und es wäre unmöglich, daß die Zersetzungstemperatur von 172° erreicht wird. Ich habe 37 Versuche, jeden mit 7--7,5 kg gemacht, ohne daß sich jemals die geringsten Spuren einer Zersetzung bemerkbar gemacht hätten. 2. Besteht bei der Benutzung von Nitriersäure zum Ansäuern des Bades nicht die Gefahr, daß das Blei des Autoklaven rasch angegriffen wird und Blei in die Nitrozellulose übergeht? Im Nitrierbade herrscht die Schwefelsäure vor, es sind vorhanden 14—16% Salpetersäure gegenüber 66—68% Schwefelsäure. Unter diesen Verhältnissen würde die geringe Menge Bleinitrat, die sich bilden könnte, sofort als Bleisulfat gefällt werden, welches sich auf der Wand des Autoklaven niederschlagen und ein Angreifen verhindern würde. Tatsächlich habe ich nie die geringste Spur Blei weder in der von der Nitrozellulose abgeschiedenen Flüssigkeit, noch in der Nitrozellulose selbst festgestellt. S.

Die Entwicklung der Kunstseiden-Industrie im Jahre 1912.

Von Regierungsrat Dr. K. Süvern. (Fortsetzung.)

Es wäre interessant, zu erfahren, wie die mit solchen Kupferlösungen hergestellten Zelluloselösungen beim Spinnen sich gegenüber anderen verhalten, die ohne Oxydationsmittel hergestellt worden sind und ob die Produkte in beiden Fällen erheblich voneinander abweichen. Ein neues Mittel zur Herstellung von Zelluloselösungen fand W. Traube in den aliphatischen Diaminen, z. B. dem Aethylendiamin, die ein hohes Lösungsvermögen für Kupferhydroxyd besitzen. Diese Basen unterscheiden sich vom Ammoniak und von den zur Herstellung von Kupferlösungen ebenfalls bereits benutzten primären aliphatischen Aminen dadurch, daß auch in verdünnten, z. B. fünfprozentigen Aethylendiaminlösungen 1 Molekulargewicht Kupferhydroxyd von nur 2 Molekulargewichten Aethylendiamin in Lösung gebracht wird, während von Ammoniak und primären Aminen sehr viele Molekulargewichte erforderlich sind. Zur Auflösung der Zellulose braucht ferner der Prozentgehalt der Kupferhydroxyd-Aethylendiaminlösung nur ein sehr geringer zu sein, während bei der Schweizerschen Lösung der Prozentgehalt an Ammoniak hoch sein muß. Das erfordert dann bei der Fällung auch einen niedrigeren Verbrauch an Säure, was für die gefällten Produkte von Vorteil ist (D. R. P. 245575 Kl. 29b vom 10. I. 1911). Die Auflösung der Zellulose erfolgt nach einem weiteren Patente desselben Erfinders besser, wenn der Alkylendiaminlösung noch einige Prozente Ammoniak zugesetzt werden, die als solche an und für sich noch nicht im Stande sind, bei Gegenwart von Kupferhydroxydzellulose in nennenswertem Betrage zu lösen (D. R. P. 252661 vom 6. VIII. 1911, Zusatz zu obigem). Ob diese Zelluloselösungen auch durch Alkali fällbar sind, ist in den genannten Veröffentlichungen nicht gesagt. Zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen verfährt H. Bernstein in Philadelphia so, daß er Ammoniakwasser, welches Melasse enthält, in einen mit metallischem Kupfer beschickten Behälter bringt und Preßluft oder ein freien Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch aufsteigen läßt. Man erhält so in etwa 6—8 Stunden eine Kupferoxydammoniaklösung von 5% und mehr Kupfergehalt, mit der man bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 8% Zellulose lösen kann. Die Lösungen sind beständig und haben große Spinnfähigkeit. Die Melasse, die wegen ihres Gehaltes an das Kristallisieren verhindernden Zuckerarten und Kalisalzen benutzt wird, hat vor anderen bei der Herstellung von Kupferlösungen bereits benutzten Stoffen wie Glyzerin, Rohr- oder Traubenzucker, Dextrin und Gummiarabicum Vorteile, die in der Patentschrift unter Mitteilung von Vergleichsversuchen dargelegt sind. (D. R. P. 248303 Kl. 29b vom 15. VII. 1910.) Ebenfalls auf die Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden bezieht sich ein der Firma E. de Haën, chemische Fabrik „List" in Seelze bei Hannover erteiltes Patent, nach welchem der Kupferoxydammoiakmischung vor oder nach dem Eintragen der Zellulose ein Auszug aus strohigen Pflanzenteilen zugesetzt wird. Strohige Abfallteile werden z. B. mit Aetznatron extrahiert und der erhaltene Aetznatronpflanzenextrakt wird mit zur Bereitung des Kupferoxydammoniaks verwendet. Die erhaltenen Lösungen sind mit oder ohne Zellulose wochen-

lang, selbst monatelang auch in geheizten Räumen haltbar und zeigen nach dieser Zeit dasselbe Verhalten wie frisch hergestellte Lösungen. Die aus diesen Lösungen hergestellten Fäden zeigen einen starken Seidenglanz und hohe Elastizität. Die Lösungen können durch jedes für Kupferoxydammoniakzelluloselösung übliche Fällmittel gefällt werden (D. R. P. 251244 Kl. 29b vom 24. VI. 1911). Ferner ist bei den im Berichtsjahre erschienenen neuen Vorschriften zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen noch die von der französischen Gesellschaft La Soie artificielle du Nord angegebene zu erwähnen, nach welcher aus Kupfersulfoazetat, Wasser und Ammoniak eine Mischung hergestellt wird, der Zellulose und danach eine Aetznatronlösung zugesetzt wird. Der zuletzt erfolgende Zusatz des Aetznatrons wird als wesentlich bezeichnet (französisches Patent 437815). Die von E. de Haën empfohlene Verwendung von Aetzkali zur Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung macht das bei der analogen Verwendung von Aetznatron nötige Abkühlen zur Abscheidung des Kaliumsulfats überflüssig. Unter den bei der Herstellung der Lösung innegehaltenen Bedingungen scheidet sich das Kaliumsulfat bereits bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen ab; diese Abscheidung soll durch das vorhandene freie Ammoniak unterstützt werden (französ. Patent 436968).

Neuerungen an Fällbädern für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen beziehen sich, soweit sie im Berichtsjahre bekannt geworden sind, durchweg auf alkalische Bäder. Bereits 1910 bezeichnete es Berl als Vorteil des Verspinnens in alkalischen Medien, daß Alkalien ein weniger stark abgebautes Produkt als Säuren fällen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, Seite 987). Als vorteilhaft für das Fällen von Gebilden aus Kupferoxydammoniakzellulose erkannte R. Pawlikowski in Görlitz das Alkalialuminat. Die in bekannter Weise mit alkalischen Fällbädern gefällten Fäden müssen vor dem Entkupfern vollständig von den Fällbadalkalien befreit sein, weil sonst die entkupfernde Säure auch das Alkali im Faden neutralisiert. Hierdurch wird die Fadenfestigkeit stark beeinträchtigt. Man muß also die Kunstseide nach dem Fällen lange und ausgiebig mit viel Wasser behandeln. Dieses zeitraubende und viel Wasser erfordernde Waschen kann nach einem älteren Verfahren durch Zusatz von Magnesium- oder Aluminiumsulfat abgekürzt werden. Wendet man nun als Fällflüssigkeit eine wässrige Alkalialuminatlösung mit oder ohne Zusatz von freiem Alkalihydroxyd an, so ist nur ein sehr kurzes Abspülen der Kunstseide mit wenig Wasser erforderlich, bis man mit dem Entkupfern durch Säure beginnen kann. Der große Waschwasserbedarf und das vorherige Waschen mit Magnesiumsulfat werden also entbehrlich. Dadurch werden erhebliche Vereinfachungen im Betriebe erzielt. Die Alkalialuminatlösung wird vorteilhaft beim Spinnen erhitzt (D. R. P. 248172 Kl. 29b vom 2. X. 1910). Ein besonders wirksammes Fällungsbad erzielt E. G. Legrand in Paris dadurch, daß er Aetzkalilaugen Diastaselösungen zusetzt. Die Diastase soll bereits in verhältnismäßig geringen Mengen die koagulierende Wirkung des Fällungsbades verstärken und nachhaltiger machen. Man erhält damit einen Faden von erheblich größerer Elastizität und Festigkeit als bei Verwendung von alkalischen Fällbädern allein oder mit Zusatz von Glukose, Saccharose o. dergl., was wiederum die Herstellung feinerer Fäden ermöglicht. Ferner kann bei der Verwendung von Diastase die Konzentration des alkalischen Fällungsbades wesentlich verringert werden. Bei der Spinntemperatur von 40—50° werden die löslichen Kupfersalze niedergeschlagen, wobei die Natronlauge allmählich eine rötliche Färbung annimmt. Das gestattet die blauen Fäden in dem Fällungsbade leicht zu führen und zusammenzuknüpfen. Ferner hat die durch das Gemisch von Aetzalkali und Diastaselösung gefällte Kupfernatronzellulose auf den Spulen ein ganz gleichförmiges Aussehen, der Faden hat beim Austritt aus dem Spinnbad eine charakteristische dunkelgrüne Färbung, die er selbst bei fortgesetztem Waschen mit Wasser behält. Nach dem Entkupfern bewahrt er vollkommen seine Transparenz und besitzt einen lebhaften Glanz. Auch bemerkt man in den einzelnen Strähnen weder matte noch marmorierte Stellen und die Färbung ist sehr gleichmäßig und besonders lebhaft (D. R. P. 250357 Kl. 29b vom 15. X. 1911). Die Compagnie Française des Applications de la Cellulose in Paris fand, daß lösliche arsenigsaure Salze in alkalischen Fällbädern für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen Fällungsprodukte liefern, die den ganzen in der Zelluloselösung enthaltenen Kupfergehalt besitzen. Die früher mit Alkalien gefällten Fäden enthielten nicht alles in der Lösung enthaltene Kupfer, ein Teil des Kupfers war immer in dem Fällbade vorhanden. Arbeitet man dagegen mit Aetzalkalilaugen und löslichen arsenigsauren Salzen, so ist die ganze Kupfermenge der Zelluloselösung in dem Faden niedergeschlagen, ohne daß dieser seine Klarheit und Durchsichtigkeit verliert. Da keine Spur Kupfer in dem Fällbade verbleibt, ist das Bad immer rein und für das Fällen bereit, ohne durch chemische oder physikalische Bearbeitung regeneriert werden zu müssen. Da in dem Bade kein Niederschlag auftritt, so ist die Fadenbildung leicht zu überwachen. Einfach ist bei diesem Verfahren auch die Wiedergewinnung des Kupfers, welches hier in einer einzigen Form dadurch erhalten wird, daß man die von der Entkupferung der kupferhaltigen Gebilde stammenden sauren Bäder aufarbeitet. Erwähnt sei noch, daß als Beispiel von der Erfinderin ein Fällbad aus 30%iger Natronlauge mit 10 g arseniger Säure auf das Liter angegeben wird (D. R. P. 252180 Kl. 29b vom 25. V. 1911). Besonders haltbare Fäden, die auch als Kette verwendbar sind, erzeugt E. d. Haën, Chemische Fabrik „List" bei Hannover durch die Verwendung schwach alkalischer Salzbäder, denen Nitrite zugesetzt sind. Ein von ihr verwendetes Fällbad besteht z. B. aus 25 kg Natriumnitrat, 15 kg Natriumnitrit, 4,5 kg Natronhydrat und 55,5 Liter Wasser. Den mitverwendeten Nitriten wird die Wirkung zugeschrieben, bei der Fällung die Zellulose unter Bildung geringer Mengen Kohlehydrate zu verändern, deren Konstitution nicht mit der der Zellulose übereinstimmt, vielleicht einer besonders widerstandsfähigen Zellulose. (Französisches Patent 440907.) In einem Zusatzpatent werden statt der Nitrite andere Stoffe mit reduzierenden Eigenschaften benutzt, z. B. arsenigsaures Natron, Natriumformiat oder Natriumsulfit. Diese Stoffe sollen der Oxyzellulosebildung entgegenwirken. (Französisches Patent 15861, Zusatz von 440997.) Die aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen durch konzentriertes Alkali mit oder ohne Zusatz von Carbonat gefällten Fäden haben nach J. Delpech den Nachteil, daß sie beim Waschen an Glanz verlieren. Dieser Mangel soll dadurch behoben werden, daß den alkalischen Bädern Dextrin zugesetzt wird. (Französisches Patent 437014.) Auf eine Verbesserung des bekannten Fällens mit zuckerhaltiger Natronlauge bezieht sich das schweizerische Patent 53936 der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Die gefällten Fäden haben, solange sie noch Kupfer enthalten, abgesehen von anderen Vorteilen auch den, einer direkten weiteren mechanischen Behandlung viel besser zu widerstehen als die gelatinösen, kupferfreien Zellulosehydratfäden. Die Entkupferung kann dann erst nach der mechanischen Behandlung, wenn der Faden bereits in Strangform ist, stattfinden, wozu dann nicht wie früher Glaswalzen erforderlich sind, sondern auch Walzen aus Eisen benutzt werden können. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß die Zellulosefädenbündel, die mit Zuckernatronlauge beladen aus dem Fällbade kommen und noch kupferhaltig sind, zunächst



unter Kreuzung der Fäden auf eine eiserne Trommel aufgewickelt und auf dieser mit etwa 50° C. warmem Wasser gewaschen und gespült werden. Dadurch werden die Fadenbündel von anhängender Natronlauge befreit. Die beim Waschen gewonnene erste Lauge wird aufgefangen und durch Zusatz von festem Aetznatron und Zucker wieder verwendbar gemacht. Wenn die kupferhaltigen Fädenbündel klar sind, läßt man die Trommel in reinem, 50° C. warmen Wasser in entgegengesetztem Sinne umlaufen, wodurch die Ablösung der Fäden von der Trommel erleichtert wird und ohne jede Beschädigung der Fäden stattfinden kann. Das sich ablösende Bündel wird dann über eine geheizte Trockentrommel geführt, sodann durch ein Seifenbad einer Zwirnspule zugeführt, in Strangform gebracht und mit Säure entkupfert. Geschlossene Einzelfäden werden unter geringerer Kreuzung auf die eiserne Trommel aufgewickelt als die Fadenbündel. Ferner wird der von der Trockentrommel kommende Faden direkt ohne Passage eines Seifenbades auf eine gewöhnliche Spule oder einen Haspel gebracht und sodann entkupfert. Bisher war es allgemeine Ansicht, daß gute künstliche Seidenfäden aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose mit Hilfe von Alkalilauge als Fällmittel nur gewonnen werden können, wenn man die Lauge erwärmt. Die Hanauer Kunstseidefabrik A.-G. in Großauheim bei Hanau a. M. fand, daß es zur Erzielung einwandfreier feinster Seidenfäden nicht nötig ist, die Alkalilauge zu erwärmen, wenn man die zu verspinnende Kupferoxydammoniakzelluloselösung, ehe sie in das Fällbad eintritt, erwärmt und in diesem erwärmten Zustande die Koagulation vollzieht. Als Vorteil des Erwärmens der Spinnlösung gegenüber dem Erwärmen des Fällbades wird hervorgehoben, daß die Erwärmung in der einfachsten Weise bewirkt werden kann, was bei den weit größeren Mengen Fällflüssigkeit niemals so gleichmäßig durchgeführt werden kann, wie es ein einwandfreies Endprodukt erfordert. Man braucht zum Zwecke der Erwärmung nur die Lösung, ehe sie in das Fällbad eintritt, an einer konstanten Wärmequelle vorbeizuführen. Noch bessere Resultate erzielt man, wenn man die Lösung vorher erwärmt und dann auch noch in erwärmte Natronlauge eintreten läßt. Bei dieser doppelten Erwärmung kann man die Abzugsgeschwindigkeit auf 70—80 m in der Minute steigern (D. R. P. 255549 Kl. 29b vom 14. X. 1911).

Wir kommen nun zur Betrachtung der Neuerungen, die sich auf die Herstellung künstlicher Seide aus Viskose beziehen. Hauptsächlich sind hier neue Vorschläge zur Herstellung geeigneter Fällbäder bekannt geworden, doch auch über die Bereitung der Viskose selbst ist einiges Neue zu melden. P. Girard reinigt den zur Herstellung der Viskose dienenden Holzstoff dadurch, daß er ihn mit Flüssigkeiten behandelt, welche die Zellulose nicht lösen, dagegen energisch die Harze lösen. Solche Flüssigkeiten sind Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Azeton, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorderivate von Aethan oder Aethylen, z. B. Trichloraethylen, die einzeln oder zusammen angewendet werden und mit 5—10% käuflicher wässriger Formaldehydlösung versetzt sind. Der Formaldehyd soll außer als Antiseptikum noch dazu dienen, durch das in ihm enthaltene Wasser das Zusammenkleben der Zellulosefasern zu verhindern. (Französisches Patent 443897.)

Eine Presse zur Herstellung von Alkalizellulose wurde der Société anonyme „La Soie Artificielle" patentiert. Die zu behandelnden Zellstoffblätter werden in einem Troge zwischen beweglichen, gelochten Platten angeordnet und mit Lauge übergossen. Hat die Lauge eine bestimmte Zeit gewirkt, so wird sie abgelassen und die Platten werden zusammengepreßt, um die Lauge aus den Blättern zu entfernen. Die Pressung kann nur bis zu einem gewissen Grade gehen, da Anschläge zwischen den Platten ein zu dichtes Pressen verhindern. Handarbeit ist hierbei nach Möglichkeit eingeschränkt (französisches Patent 442019, britisches Patent 7893 vom Jahre 1912). Derselben Firma wurde ferner ein Verfahren zur Regenerierung von Natronabfallaugen, die Zellulosederivate gelöst enthalten, patentiert, dessen wesentliches Kennzeichen darin besteht, daß die Laugen mit Schwermetallsalzen, besonders Kupferverbindungen, verrührt und die entstandenen unlöslichen Niederschläge abgetrennt werden. Die Niederschläge mit z. B. Nickel-, Kobalt- oder Eisenhydroxyd müssen längere Zeit an der Luft gerührt werden, damit die Fällung vollständig ist, sie filtrieren leicht schon in der Kälte (D. R. P. 252179 Kl. 29b vom 10. I. 1912). Ein bekannter Uebelstand des Arbeitens mit Viskose ist das Reifenlassen, das Aufbewahren der Viskose während einer bestimmten Zeit bei bestimmten Temperaturen, ehe sie verarbeitet werden kann. Die Société anonyme pour la Fabrication de la Soie de Chardonnet in Besançon vermeidet das Reifenlassen dadurch, daß sie der Viskoselösung ein Koagulationsmittel in so geringer Menge zusetzt, daß eine Fällung nicht eintritt. Besonders geeignet sind hierzu Ammoniaksalze, z. B. Ammoniumsulfat, von dem man ungefähr 3% von dem Gewichte des Xanthates verwendet. Dadurch wird die Viskose in einen Zustand übergeführt, der ihre sofortige Verarbeitung gestattet (Schweizerisches Patent 54834). Wie bereits früher gesagt, beschäftigen sich die Vereinigten Kunstseidefabriken Akt.-G., die früher nur Nitroseide hergestellt haben, jetzt mit der Herstellung von Viskoseseide. Ein ihnen patentiertes Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Films, Bänder usw. aus Viskose besteht darin, daß als Fällmittel Ameisensäure, allein oder zusammen mit Salzlösungen verwendet wird. Die Wirkung der Ameisensäure auf die Viskose geht verhältnismäßig langsam, aber genügend energisch vor sich, um einen Faden zu erzielen, der sich mit großer Geschwindigkeit aufspulen läßt, sehr wenig freien Schwefel enthält, schon auf der Spinnbobine einen charakteristischen Glanz besitzt und dessen Weiterverarbeitung außerordentlich einfach ist. Man läßt die Spule oder den Spinnkuchen je nach der Stärke des Spinnbades 1—2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Faden ist unlöslich in Wasser und kann dann gewaschen, gezwirnt, gehaspelt und gebleicht werden (D. R. P. 254525 Kl. 29b vom 10. X. 1911). Nach einem anderen Patent derselben Firma wird mit gesättigten Salzlösungen gearbeitet, die 1—5% Schwefelsäure enthalten. Das Spinnbad gibt eine rasche Fällung des Xanthates ohne Abscheidung von Schwefel auf der Oberfläche des Produktes. Um den zunächst gebildeten Xanthogenatfaden in einen Zellulosehydratfaden überzuführen, unterwirft man ihn der gebräuchlichen Nachbehandlung, man erhitzt ihn oder behandelt ihn mit Sulfhydrat und Kochsalz oder einem analogen Mittel (französisches Patent 443621). Lösliche Hyposulfite benutzt J. E. Brandenberger zur Koagulation der Viskose, deren Wirkung durch Erhöhung der Temperatur gesteigert wird. Ob er dabei einen Xanthogenat- oder einen Hydratfaden erzielt, ist nicht gesagt (französisches Patent 436188). An das bekannte Müllersche Verfahren, Viskose mittels Schwefelsäure zu fällen, in der ein Salz, vorzugsweise ein Sulfat, gelöst ist, erinnert ein Verfahren, das A. Boisson angegeben hat. Während bei dem Müllerschen Verfahren mit einer wässerigen Lösung von Bisulfat und Schwefelsäure gearbeitet wird, verwendet Boisson nur Bisulfat und zwar in der Wärme, z. B. bei 60°. Technisches Bisulfat, das Säure enthält, wird neutralisiert, so daß es nur $NaHSO_4$, eventuell mit Na_2SO_4 enthält, aber keine Säure. Für die Anwendung des Bades wird eine besondere Einrichtung als wesentlich hingestellt, die in

der Patentschrift leider nicht eingehend genug erläutert ist (französisches Patent 436590). Nach dem ersten Bade soll ein ähnliches Bisulfatbad folgen, aber bei gewöhnlicher Temperatur, es kann als zweites Bad auch ein Bad aus Säure, z B. Salz- oder Schwefelsäure benutzt werden. Sehr interessant ist ein vor kurzem veröffentlichtes Patent der Chemischen Fabrik von Heyden Akt.-Ges. Die Firma geht davon aus, daß das Reifen der Viskose, ein Polymerisationsvorgang, eine Funktion von Zeit und Temperatur ist. Sie setzt es ferner als bekannt voraus, daß bei dem bekannten Verspinnen mit Ammoniaksalzen das Reifen bis zur vierten Phase gelangt sein muß, d. h. das Xanthogenat muß dem Exponenten C^{24} entsprechen, während anfangs der Exponent C^{6} war. In diesem Zustande ist die Viskose löslich in überschüssiger Natronlauge, aber unlöslich in schwachen Säuren und Wasser. Zur Erreichung dieser Phase läßt man die Viskose 7 Tage bei 15° C. stehen. Die C^{24}-Viskose gibt mit Fällbädern aus wässerigen Säure- oder Salzlösungen, auch Ammoniaksalzlösungen, die mit Säure versetzt sind, schlechte Resultate. Die erhaltenen Produkte haben keine Festigkeit und Elastizität, auch sind die Schwierigkeiten in der Fabrikation zahlreich. Die Zersetzung der Xanthatlösungen verläuft zu schnell, man erhält fast sofort ein Zellulosehydrat. Etwas kann man diesem Uebelstande abhelfen, wenn man die Temperatur des Fällbades herabsetzt und dadurch die Zersetzung verlangsamt, aber das Endprodukt ist schlechter als beim Fällen von C^{24}-Viskose mit Ammoniaksalzen. Verwendet man nun Xanthatlösungen, die weniger gereift sind, also noch nicht den C^{24}-Zustand erreicht haben, so verlangsamt man die Zersetzung zu Zellulose derartig, daß als Fällbäder alle wässerigen Säurelösungen und alle Salzlösungen mit einer beliebigen Säure versetzt verwendet werden können. Vorteilhaft kann man diese Bäder bei Temperaturen bis zu 50° C. anwenden und erhält ein sehr brauchbares Produkt zu einem vorteilhaften Preise, welches schnell gesponnen werden kann. Zur Ausführung dieses Verfahrens überläßt man eine genügend gereinigte Viskoselösung ungefähr 72 Stunden einer Temperatur von 15° C. Das so erhaltene Xanthat hat einen Zelluloseexponenten zwischen C^{12} und C^{18}, es kann bei Temperaturen bis 50° C. mit Bädern aus z. B. gesättigter Natriumsulfatlösung + 10% Schwefelsäure oder + 3% Salzsäure, oder gesättigter Kochsalzlösung, die mit Ameisensäure oder Essigsäure versetzt ist, gefällt werden (französisches Patent 446449). Endlich ist an dieser Stelle zu erwähnen ein von A. K. Semenov angegebenes Fällbad für Viskose, welches aus einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure mit etwa 6—10% Säure besteht. Die Fäden, die unter einem Drucke von 6—9 Atm. ausgepreßt werden, werden auf eine Spule aufgewickelt, die sich in warmem Wasser oder verdünntem Alkohol dreht (Rev. gén. mat. col. vom 1. VII. 1912, Seite 186).

Wenig nur ist zu sagen über die Erzeugung künstlicher Seide aus Fettsäureestern von Zellulose, wie Zelluloseazetat und -formiat. In einer für die Textilindustrie in Betracht kommenden Menge sind diese Ester noch nicht auf Kunstfäden verarbeitet worden, ihre Hauptbedeutung dürfte in der Herstellung von Zelluloid, plastischen Massen und Lacken liegen. A. Wohl stellt viskose Lösungen von Azetylzellulose unter Verwendung von Ameisensäuremethylester her (D. R. P. 246651 Kl. 29b vom 13. III. 1910). L. Lederer, der nach einem älteren Patent Lösungen von Nitro- und Azetylzellulose in Azetylentetrachlorid-Azetongemischen herstellt oder Lösungen von Azetylzellulose in Azetylentetrachlorid und von Nitrozellulose in Azeton miteinander mischt, ersetzt in diesem Verfahren das Azetylentetrachlorid durch Chloroform und das Azeton durch Essigester (D. R. P. 248559 Kl. 29b vom 26. III. 1909, Zusatz zum D. R. P. 240751 vom 4. VII. 1908). Azetylnitrozellulose, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure auf Nitrozellulose erhältlich, verwendet derselbe Erfinder nach dem amerikanischen Patent 1028748. Die Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. in Radebeul b. Dresden stellt Fäden aus azidylierten Zellulosen in der Weise her, daß sie Lösungen, die bereits einen Zusatz von Fällungsflüssigkeit erhalten haben, und sich infolgedessen nahe oder wenigstens näher dem Ausfällungs- bezw. Gerinnungspunkte befinden, in Fällungsflüssigkeiten eintreten läßt (österreichisches Patent 54574).

Auch bei den Verfahren, die sich tierischer Ausgangsstoffe, Eiweißstoffe und nahestehender Naturprodukte bedienen, sind technisch bedeutungsvolle Neuerungen nicht bekannt geworden. Nur kurz sei daher darauf hingewiesen, daß A. C. Fuchs eine plastische Masse auf Fäden verarbeitet, die er aus Gelatine und Ammoniumsulfat erhält, zum Unlöslichmachen dienen Bichromate (französisches Patent 433956). D. Lance verwendet Lösungen von Seide in Nickel-, Kupfer- oder Nickel-Kupfer- oder Nickel-Zink-Kupferlösungen, denen Zelluloselösungen (französisches Patent 435156) oder tierische oder pflanzliche Eiweißstoffe zugesetzt sein können (Zusatz 15008 zum französischen Patent 435156). E.-M.-S. Galibert benutzt Seide-Zelluloselösungen, die er mittels ammoniakalischen Kupferchlorids hergestellt hat und denen er besondere Haltbarkeit nachrühmt (französisches Patent 440846), und nach dem französischen Patent 441606 stellt er aus Seide, Alkali und Schwefelkohlenstoff eine lösliche Seide her, deren Herstellung jedoch bezüglich des Spinnens nicht eingehend genug beschrieben ist. Die verschiedensten Produkte des Tier- und Pflanzenreiches verarbeitet J. Ubertin durch Erhitzen mit Alkalien oder Erdalkalien und Behandeln mit Induktionsströmen zu einer fadenbildenden Masse (französisches Patent 444462), und die Elastizität von Produkten, die aus Lösungen von Albumin oder Kleber in Ameisensäure erhalten werden, erhöht G. Diesser dadurch, daß er Formaldehyd mitverwendet (französisches Patent 446348 und 446349).

(Schluß folgt.)

Klebstoffe und Bindemittel
(ausser Leim, Gelatine, Dextrin und Kitten.)

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Kausch-Berlin.

(Fortsetzung.)

4. Aus Rübenschnitzeln hergestellte Klebmittel.

Um aus Rübenschnitzeln bzw. den darin enthaltenen Pektinstoffen einen Klebstoff zu gewinnen, führte Dr. G. Eichelbaum in Königsberg die in den Schnitzeln vorhandene Metapektinsäure in der Weise in lösliche Arabinsäure über, daß er die genannten ausgelaugten Stoffe mit heißer wässriger schwefliger Säure oder wässriger Lösung der Alkali- oder Erdalkalibisulfite unter Druck behandelte (D. R.-Patent Nr. 96316, britisches Patent Nr. 22788/1900 F. Hornig in Taucha b. Leipzig, amerikanisches Patent Nr. 608363). Setzt er der Lösung dieser



Säure Alkali oder Ammoniak zu, so wird sie gelatinös (amerikanisches Patent Nr. 656884).

Einfacher und glatter soll die Ueberführung der Metapektinsäure in den Schnitzeln mit Hilfe von Phosphorsäure, mit denen man die erstere in Gegenwart von Wasser erhitzt, vonstatten gehen (Chemische Fabrik Bettenhausen Marquardt & Schulz in Bettenhausen-Cassel, D. R.-Patent Nr. 121422). Sodann fand die genannte Firma, daß man zu dem beregten Ziele durch Behandeln der entzuckerten Rübenschnitzel ganz allgemein mit verdünnten Säuren oder den wässrigen Lösungen der sauren Salze mehrbasischer Säuren oder mit Phenolen in der Hitze gelangt. Dabei geben Säuren, wie Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Fluß- und Kieselflußsäure ein geringwertiges Endprodukt, wenn nicht unter Anwendung größter Vorsicht vorgegangen wird, während schwächere anorganische eine große Menge und lange Einwirkungsdauer bedingen. Man verwendet daher besser organische Säuren, wie Ameisen-, Essig-, Oxal-, Wein- oder Karbolsäure und erhält dann Produkte von hellem Aussehen und guter Klebkraft (D. R.-Patent Nr. 122048, österreichisches Patent Nr. 9188).

Um das aus Rübenschnitzeln genommene gummiartige Produkt zu reinigen, unterwerfen Dr. O. und R. Margulies in Wien das Produkt in einem Osmoseapparat der Dialyse (österreichisches Patent Nr. 3134).

5. Aus Hefe hergestellte Klebstoffe.

Auch Hefe und Hefeabfälle jeder Art sind als Klebe- oder Anstrichmittel verwendbar und können sie eventuell nach Zusatz von Alkali mit anderen Klebe- oder Anstrichmitteln versetzt werden (D. R.-Patent Nr. 224443).

6. Aus anderen Pflanzen und Früchten direkt hergestellte Klebstoffe.

Aus den Kernen von Johannisbrot gewinnt man nach dem Vorschlage von August Niemöller in Gütersloh (Westfalen) ein Klebemittel dadurch, daß man die Trennung der klebstoffhaltigen Schicht von den Kernschalen und dem mehligen Teil in der Weise durchführt, daß man die trocknen oder aufgeweichten Kerne entschält, ihren Inhalt zerkleinert und einem Sichtverfahren unterwirft. Hierdurch wird die Scheidung des Klebstoffes von dem Mehl herbeigeführt und ein fast farbloser, haltbarer, gut bindender Klebstoff gewonnen (D. R.-Patent Nr. 60251, britisches Patent Nr. 7737/1890).

Um aus Johannisbrotkernen ein ungefärbtes, filtrierfähiges und haltbares Klebemittel zu erhalten, laugt man ferner nach dem D. R.-Patent Nr. 98135 (P. C. D. Castle in Liverpool, amerikanische Patente Nr. 566497 und 641934, britische Patente Nr. 8793/1893, 24877/1894 und 6151/1899) die enthülsten Kerne mittels Wasser bei Temperaturen zwischen 71 und 82° aus. Auch kann man dem so hergestellten angesäuerten Extrakt noch Mehl und Salzsäure zusetzen.

Neueren Datums ist der Vorschlag der The Gum Tragasol Supply Company Limited in Hooton, England, Tragasolgummi in der Weise aus Johannisbrotkernen zu gewinnen, daß man die Kerne gespalten, zweckmäßig nach Entfernung der Keime, mit Wasser unter Zusatz eines den Farbstoff der Schale unlöslich machenden Körpers (Formaldehyd, Trioxymethylen), und zwar zuerst bei gewöhnlicher und dann bei erhöhter Temperatur unter wiederholtem Wasserzusatz auslaugt und die Lösung von dem festen Rückstand trennt. Zweckmäßig kühlt man den aus der Presse ausfließenden Gummi rasch ab, um so eine gleichmäßige Verteilung des zugesetzten Körpers in der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten (D. R.-Patent Nr. 189515, französische Patente Nr. 366792 und 419654, britisches Patent Nr. 10822/1905, amerikanisches Patent Nr. 800369 und 924319).

Tragasol wird nach Conrad Greenwood in Liverpool mit Ameisensäure behandelt und ergibt so für die Kalikodruckerei geeignetes Klebmittel (britisches Patent Nr. 569/1908). Weiterhin entfernte er die Hülsen der Johannisbrotkerne durch Dämpfen und Enthülsen und extrahierte die Kerne dann bei höherer Temperatur (britisches Patent Nr. 19768/1909).

Ferner ging die The Gum Tragasol Supply Co. so vor, daß sie die Johannisbrotkerne zunächst ihrer Hülsen nach gleichmäßiger Härtung beraubte und die Kerne oder den Extrakt mit einem löslichen Aluminiumsalz oder einem Bichromat entfärbte (britisches Patent Nr. 27186/1903).

Tragasol gibt im Gemisch mit Rizinusöl nach Peter Cameron Douglas Castle ein brauchbares Bindemittel (britisches Patent Nr. 6936/1905).

Ebenfalls zur Leimung und Appretur soll das Produkt geeignet sein, das nach Vorschrift der britischen Patentschrift Nr. 13345/1894 und 10075/1910 (Peter Cameron Douglas Castle in le Houlme) aus einem Gemisch von Tragasolgummi oder dem Extrakt (Schleim) von Bohnen, Stärke und (oder) Mehl und Carragheen entsteht.

Die Palmetto-Pflanze ergibt beim Behandeln (ihrer Wurzelschnitzel) mit feuchtem Wasserdampf oder Hitze in Gegenwart von Feuchtigkeit und darauffolgendem Kochen mit angesäuertem Wasser und schließlicher Konzentration der so erhaltenen Flüssigkeit einen Klebstoff. Zwecks Verhinderung der Fermentation setzt man dem fertigen Produkt zweckmäßig ein antiseptisches Mittel (z. B. Essigsäure) zu (Monkridge Syndicate Limited in London, österreichisches Patent Nr. 277, Hepburn in Sutton, britisches Patent Nr. 10814/1898).

Ebenfalls des Palmettoextraktes bedient sich Albert M. Lennig in Jacksonville (Florida) zur Herstellung eines Porenfüllers, indem er ihn mit Dextrin, Wasserglas, pulverisiertem Quarz und destilliertem Wasser mischt (amerikanisches Patent Nr. 653101).

Durch Fermentation des feuchten Saftes aus der Palmetto-Pflanze (Zwergpalmen[wurzeln]) erzeugte William V. Carter in Florida einen vegetabilischen Klebstoff, der löslich ist (amerikanisches Patent Nr. 660144).

Viscin, das aus Pflanzen der Ilexgruppe gewonnene flüssige, elastische, gummiähnliche Produkt, wird nach Willy Loebell in Klein-Zschachwitz bei Dresden zwecks Reinigung mit einem Neutralisiermittel (Kalziumkarbonat) und einem wasserentziehenden Stoff (gebrannter Gips) gemischt und dann das Gemisch mit einem Viscinlösungsmittel (Benzin) extrahiert (amerikanisches Patent Nr. 800925).

Den aus Mandel-, Kirsch- oder Pfirsichbäumen gewonnene Gummi führet Ludwig Kern in Hamburg dadurch in ein gummiarabikumähnliches Produkt über, daß er ihn pulverisiert, mit Wasser und die so gewonnene gelatinöse Masse mit Dampf und Druck behandelt, filtriert, eindampft und trocknet (britisches Patent Nr. 21370/1891).



Zur Herstellung von Stuck oder dergleichen soll sich nach Edward Olson in Jewell Junction (U. St. A.) ein Gemisch des Extraktes der Mickory-Rinde mit schlüpfriger Ulmenrinde, Fichtenteer, brasilianischem Gummi und weißem Leim mit Wasser als Bindemittel eignen (britisches Patent Nr. 4672/1891).

Durch Behandeln der Extrakte eßbarer Produkte (Samen, Rinden, Wurzeln) mit Tannin oder Tanninextrakten gewinnt Conrad Varley Greenwood in Noyna bei Liverpool schleimartige Verdickungsmittel für Farben usw. (britisches Patent Nr. 5018/1910).

Oele oder Fette von der Art der Karité, (sheanut) usw. führt die Société Rocca, Tassy et de Roux mit Hilfe einer starken Säure (Schwefelsäure) in einen Gummi über (französisches Patent Nr. 364 368).

Zum Papierleimen eignet sich das durch Behandeln von Baumwollsamenschalen nacheinander mit Alkalilösung, Chlor und wiederum mit Alkalilösung erhaltene Produkt (britisches Patent Nr. 8545/1904, Charles Frederick Cross in London).

Aeußerst klebfähig und geeignet zur Herstellung von Wärme-Isoliermassen ist das Produkt, das man nach dem D. R.-Patent Nr. 79 691 durch Behandeln von Leinsamenmehl mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder Wasserglas gewinnt (Noßger & Rau in Hamburg-Billwarda).

Ferner soll ein Pflanzengummi, der als Surrogat von Gummi arabicum dienen kann, durch Eindicken des filtrierten Saftes der Früchte von Mesembrianthemumarten erhalten werden (R. M. J. Olivares in Barcelona, D. R.-Patent Nr. 89028, britisches Patent Nr. 23 555/1895).

7. Aus Sulfizellstoffablauge hergestellte Klebstoffe.

Die Verwendung von Sulfitablaugen zum Leimen von Papier empfiehlt A. Mitscherlich in Freiburg i. B. (D. R.-Patent Nr. 44 206). Später setzte er zu den genannten Ablaugen Lösungen von tierischem Leim oder eiweißartigen Körpern, trennte den auftretenden Niederschlag von der Lösung, löste ihn in säurefreiem oder alkalischem Wasser, mischte die Lösung dem Papierbrei zu und setzte dann geringe Mengen von Säuren oder säurehaltigen Flüssigkeiten oder Salzen zu, wodurch der Gerbstoffleim im Papierbrei in stark leimender Beschaffenheit ausgefällt wird (D. R.-Patent Nr. 54 206).

Ferner gewann Mitscherlich einen Klebstoff aus Sulfitzellstoffablaugen durch Osmose (D. R.-Patent Nr. 72 161, amerikanisches Patent Nr. 681 241). Die so gereinigten oder die rohen Ablaugen dampfte er ferner (zweckmäßig nach Entfernung der gelösten schwefligen Säure durch Kalkmilch oder fein verteilten kohlensauren Kalk) bis zur Dickflüssigkeit ein und vermischte sie alsdann mit Kalkbrei oder bei nicht so weitgegangener Eindickung mit wenig oder kein Wasser enthaltendem gebrannten Kalk oder mit Kalkniederschlägen anderer Behandlung der Ablaugen der Sulfit- oder Natronzellulosefabrikation mit Kalk, bis zur Erzeugung einer dickbreiigen aber noch knetbaren Verbindungen des Kalkes mit den organischen Körpern der Ablauge (D. R.-Patent Nr. 72 362). Diese Verbindung klebt in feiner Verteilung gut und ist nur ganz wenig hygroskopisch.

Ferner verwendet Mitscherlich die Sulfitzellstoffablaugen dazu, aus Horn oder hornähnlichen Substanzen Klebstoffe herzustellen. Zu diesem Zwecke fällt er eine Lösung der Keratinsubstanzen (Horn, Hufe, Klauen, Haare) durch die Ablauge oder den daraus gewonnenen Gerbstoff in saurer Lösung und löst die gefällte Keratingerbstoffverbindung in verdünnter Sodalösung auf (D. R.-Patent Nr. 82 498 und 86 651, britisches Patent Nr. 8042/1897). Zweckmäßig löst man die Keratin enthaltenden Stoffe in mit Soda bezw. Pottache und Kalk behandelter Sulfitablauge (D. R.-Patent Nr. 93 944, amerikanisches Patent Nr. 687 844).

Ein weiteres Verfahren Mitscherlichs zur Herstellung eines für die Papierleimung geeigneten Klebstoffes besteht darin, daß man Harz in einer Alkali enthaltenden Lösung von Horn in Sulfitzellstoffablauge löst (D. R.-Patent Nr. 94 628).

In neuerer Zeit gewinnt Mitscherlich dadurch einen Papier- oder Gerbleim, daß er Sulfitablauge, die zur Unschädlichmachung des Kalkes Glaubersalz enthält, mit einer Lösung von Harz und Horn, die durch Lösung von Horn in mit überschüssiger Soda gewonnenem Harzleim unter 100° hergestellt worden ist, vermischt (D. R.-Patent Nr. 169 408, französisches Patent Nr. 356 269, österreichisches Patent Nr. 2945 und 36 839). Um die bei Verwendung dieses Leimes auf dem Papier auftretenden geringen dunklen Färbungen zu vermeiden, setzt er gemäß Patent Nr. 169 409 den Lösungen der Ausgangsstoffe Zink am besten in Form von feinem Metallpulver zu, wodurch eine hellere Färbung des Endproduktes erzielt wird bezw. die helle Färbung erhalten bleibt.

Weiterhin vermischt Mitscherlich Sulfitzellstoffablaugen (Glaubersalz enthaltend) mit Gerb- oder Harzleim unter Zusatz von Soda bei 30—60° innig und setzt eventuell dickflüssige Körper zu (D. R.-Patent Nr. 220 066). Auf diese Weise wird ein billiges Produkt für die Papierleimung in Emulsionsform gewonnen. Sodann fällte er die mit roher Sulfitzellstoffablauge gemischte Hornlösung mit Salzsäure, löste den von der Lösung getrennten Niederschlag durch Borsäuresalze und vermischte die so erhaltene Lösung mit einer alkalischen Harzlösung zum Zwecke, eisenfreie oder fast eisenfreie Emulsionen zu gewinnen. Um aus diesen letzteren einen festen Gerbleim herzustellen, werden sie mit einem festen, stark Wasser aufnehmenden Salze versetzt. (D. R.-Patent Nr. 235 965).

(Schluß folgt.)

Referate.

Prof. Dr. P. Heermann: Der „Säurefraß" bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe. (Färber-Zeitg., 24. Jahrg., 1913, Heft 1.)

Der Verfasser hatte schon 1909/10 als erster auf die Gefahr aufmerksam gemacht, die durch latent gebundene Schwefelsäure in Nitrokunstseiden entsteht. Die in der Praxis vielfach gemachte Beobachtung der nachträglichen Abspaltung von Schwefelsäure aus Kunstseiden und der verheerenden Wirkung dieser frei gewordenen Schwefelsäure nennt der Verf. treffend „Säurefraß". Sein kurzer Bericht war damals in den „Mitteilungen a. d. kgl. Materialprüfungsamt" erschienen, offenbar jedoch nicht genügend gewürdigt worden. Dadurch erklärt es sich, daß die Frage des Säurefraßes in der letzten Zeit wieder akut geworden und daß durch eine Reihe von Streitigkeiten und Prozessen und durch verschiedene Abhandlungen die Frage neu aufgerollt worden ist. Hierbei scheint die Behandlung der Frage auf eine falsche Bahn gelenkt zu sein, und Verf. ergreift deshalb nochmals das Wort, um seine Erfahrungen der letzten Jahre zusammenzufassen und ein Bild des augenblicklichen Standes der Frage



zu geben. Die Erscheinung des „Säurefraßes" tritt in der Praxis nach wie vor auf. Heermann hat dieselbe Erscheinung wie zuerst im August 1909 in roher und gebleichter, frischer und abgelagerter, hell und dunkel kouleurter, schwarz gefärbter, verarbeiteter und unverarbeiteter Ware usw., kurz in jedem Stadium der Lagerung, Verarbeitung und der Veredelung wieder angetroffen. Das Krankheitsbild ist äußerlich allerdings sehr verschieden und unterscheidet sich nach Stadium der Entwickelung, Intensität und Okkupationsbreite: Infolgedessen treten die bekannten Eigenschaften wie weiße, milchige oder kalkige Stellen, Brüchigkeit oder Morschheit der Fäden, Säuregehalt der Ware usw. in tausendfältiger Form auf: einmal schwach, einmal stark, einmal über die ganze Ware zerstreut, einmal nur stellenweise usw. — Die Hauptfragen, die Heermann behandelt, sind folgende: 1. Woran erkennt man am sichersten an Säurefraß erkrankte oder den Keim hierzu in sich tragende Ware? 2. Gibt es überhaupt gesunde Nitrokunstseiden oder sind alle Nitrokunstseiden des Handels mehr oder weniger krank und halten deshalb seine Prüfung nicht aus? Zu 1. hatte Verf. schon bei seinen ersten Beobachtungen 1909 als sicherste Prüfungsmethode die Erhitzungsprobe bei 135—140° C. angegeben, die sogenannte „Stabilitätsprobe": Die Seide sollte eine Erhitzung von einer Stunde bei 135—140° C. aushalten, ohne sich irgend merklich zu bräunen, ohne freie Schwefelsäure abzuspalten und ohne deutlich morsch oder brüchig zu werden. Diese Stabilitätsprobe hält Heermann noch heute aufrecht und spricht sich gegen die von anderer Seite angeregte Gesamtschwefelsäurebestimmung aus. Die nach letzterer Richtung hin angestellten Untersuchungen haben ergeben, daß praktisch fast alle Nitrokunstseiden des Handels schwefelsäurehaltig sind. Durch Behandeln mit verdünnter heißer Salzsäure werden die Zellulose-Schwefelsäureester sämtlich quantitativ gespalten, und die Gesamtschwefelsäure kann durch Fällung mit Baryumchlorid bestimmt werden. Aber nicht auf diese Gesamtschwefelsäure kommt es an, sondern auf schädliche Schwefelsäureester, also beispielsweise auf solche zersetzliche Verbindungen, bei denen die Abspaltung von Schwefelsäure praktisch in Betracht kommt. Croß, Bevan, Briggs u. a. haben bei ihren Studien über Zellulose-Schwefelsäureester gezeigt, daß die Stabilität der verschiedenen Ester gegenüber Erhitzung und alkalischer Verseifung grundverschieden ist. Nichts liegt demnach näher, als daß wir gleichfalls bei der Beurteilung von Nitrokunstseiden diese unschädlichen, bezw. unzersetzlichen Ester ausscheiden lassen und nicht den Verdachtsmomenten zuzählen, während wir dagegen die zersetzlichen, Schwefelsäure abspaltenden Ester, aufs Korn nehmen. Als Sieb, durch welches wir die unschuldigen Ester hindurchsieben, ist die Erhitzungsprobe oder die Stabilitätsprobe gedacht, die sich nach den Mitteilungen des Verfassers bisher ausnahmslos bewährt hat. Die Ausführung geschieht, wie erwähnt, in der höchst einfachen Weise, daß die Kunstseide 1 Stunde bei 135—140° C. erhitzt und alsdann auf Bräunung, Morschwerden und Schwefelsäuregehalt geprüft wird. Etwa schon vorher in der Kunstseide enthaltene Säure wird vorher erschöpfend mit Wasser ausgewaschen. Eine einwandfreie Nitrokunstseide hält diese Probe aus (ebenso wie konditionierte Nitrokunstseide, die gut ist, völlig intakt aus dem Konditionierofen, 140° C., hervorgeht). 2. Es ist in der Geschäftsfehde der Parteien verschiedentlich behauptet worden, daß sämtliche Nitrokunstseiden schwefelsäurehaltig sind und die Stabilitätsprobe nicht aushalten. Dies trifft nicht zu. Verf. hat schon 1909, und nun 1912 nochmals, Proben von Handelsnitrokunstseiden bezogen und dabei staunenswerte Ergebnisse erhalten. Nach dem einstündigen Erhitzen auf 135—140° C. war auch bei den neuen Versuchen keine Bräunung und keine freie Schwefelsäure aufgetreten; die Festigkeit hatte um nur rund 12 % abgenommen. Dies Ergebnis ist als glänzend zu bezeichnen und widerlegt glatt die Behauptungen der Gegner. Verf. kommt auf solche Weise zum Schluß, daß seine Stabilitätsprobe zur Beurteilung von Nitrokunstseiden auch nach erneuter Prüfung wärmstens zu empfehlen ist und daß gute Handelsprodukte diese Prüfung aushalten müssen. He.

La Sénilisation et la Conservation des Bois. Le Bois isolé par **Maurice de Keghel.** Revue Générale de Chimie Pure et Appliquée. 1913. S. 37 38, 85—93.

Der Verfasser weist zunächst darauf hin, daß es die stickstoffhaltigen Bestandteile des Saftes sind, die die Quelle der zerstörenden Einflüsse (Fäulnis) auf das Holz darstellen. Diese Bestandteile verursachen auch, daß die verschiedenen das Holz zerstörenden Insekten ihre verderbliche Arbeit durchführen, da letztere in diesen Stoffen geeignete Existenzmittel finden. Die Holzkonservierung beruht daher entweder auf der Entfernung des Saftes oder der Einführung chemischer Agenzien in das Holz, die der Zersetzung des Saftes entgegenwirken und das Holzgewebe, sowie die stickstoffhaltigen Bestandteile des Saftes vor Fäulnis und den Insekten zu schützen vermögen. Die erste Art der Behandlung (Entfernung des Saftes) bezeichnet man mit Senilisation, d. h. (künstliches) Altmachen des Holzes. Dieses kann man durch Trocknen des Holzes, eine infolge der langen Dauer des Verfahrens kostspielige Methode, oder durch Eliminieren des Saftes mit Hilfe geeigneter Chemikalien herbeiführen. Der Verfasser empfiehlt zwecks Durchführung der letzteren Verfahrensweise die Imprägnierung des unbearbeiteten Holzes in einem von ihm früher (1912) beschriebenen Apparate mit einer Lösung von 0,600 kg Tetralsol (wasserlöslicher Tetrachlorkohlenstoff) und 0,250 Ammoniak von 26° Bé in 100 Litern Wasser. Diese Lösung verdrängt den Saft und die meisten der durch Wasser allein nicht zu entfernenden festen Bestandteile des Holzes, indem sie beide herauslöst. Nach dieser Behandlung und einer Pause von 24 Stunden treibt man in das Holz Azeton ein, das das überschüssige (zuerst angewandte) Gemisch aus dem Holze heraustreibt und alle Harze und dergl. aus dem letzteren herauslöst. Dann wird das Holz getrocknet, wobei das im Holz verbliebene Azeton wieder gewonnen werden kann. Um das Holz alsdann für Isolierzwecke vollkommen zu trocknen, wird es nach der Azetonbehandlung mit Leinöl in der Wärme (bis 70° C.) völlig entwässert. Die andere Holzkonservierungsmethode (vom Verfasser mit Konservierung bezeichnet), besteht in der Imprägnierung des Holzes mit Chemikalien, die flüssig genug sein müssen, um in das Holz injiziert werden zu können, beim Trocknen im Holze unlöslich werden, mit dem Saft beständige und unzersetzliche Verbindungen bilden, die physikalischen Eigenschaften des Holzgewebes nicht ändern, mit der Zellulose sich verbinden, nicht teuer und bei ihrer Anwendung nicht gefährlich sind. Zur Imprägnierung von Eisenbahnschienen empfiehlt der Verfasser ein Gemisch von 1 Teil Gelose, 1 Teil Formaldehyd, 2 Teilen Ferrocyanid und 100 Teilen Wasser. Zur Konservierung von Holz für Bauzwecke, Wagen usw. soll sich als Imprägnierflüssigkeit ein Gemenge von 1 Teil Gelose, 1 Teil Formaldehyd, 1,5 Teilen (wasserfreies) Kupfersulfat, 1,5 Teilen (wasserfreies) Zinkchlorid oder -sulfat, 0,225 Teilen Phenol und 100 Teilen Wasser gut eignen. Holz für Pflasterzwecke endlich soll zwecks gleichzeitiger Erhöhung seiner Widerstandsfähigkeit mit einer Kalziumsulfat-Ammonsulfatlösung imprägniert, dann getrocknet und schließlich bis auf 175° C. erhitzt werden. Unter dem Einfluß der Hitze zersetzt sich das Ammonsulfat, ebenso ein großer Teil der Stickstoffverbindungen des Saftes und es entwickelt sich Ammoniak. Der Schwefel und der Phosphor der fäulnisfähigen Stoffe oxydieren sich und vereinigen sich gleichzeitig mit der bei der Zersetzung des Ammonsulfats frei werdenden Schwefelsäure mit den Basen im Holze zu Phosphaten und Sulfaten. Auf diese Weise sind die stickstoffhaltigen Substanzen infolge der Beraubung ihres Schwefels und Phosphors unschädlich gemacht. Das so behandelte Holz zeigt keine Hygroskopizität und erwies sich nach Jahren unverändert. K.

Bücher-Besprechungen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning. 1863—1913. Anläßlich des 50-jährigen Bestehens ihrer Werke hat die Höchster Firma eine Festschrift herausgegeben. In außerordentlich interessanter Weise wird zunächst die geschichtliche Entwicklung dieses großartigen Unternehmens geschildert, dann die Fortschritte auf dem Gebiet der künstlichen Farbstoffe, der Arzneimittel und Serumpräparate durch die Farbwerke und ihre Mitarbeiter gewürdigt. Von der Bedeutung der Farbwerke gibt die Zahl der darin beschäftigten Personen einen Begriff, die sich im Jahre 1912 belief auf 7680 Arbeiter, 374 Aufseher, 307 Chemiker, 74 Techniker und 611 Kaufleute. Außerdem hat die Firma eine Zweigfabrik in Gersthofen bei Augsburg, sowie eine Filiale in Paris, und eine Fabrikanlage in Moskau. Als den Weg, den die Höchster Farbwerke an den ersten Platz der chemischen Industrie gestellt hat, bezeichnet die Firma: deutsche Gründlichkeit und Wissenschaftlichkeit, Wechselwirkung zwischen Wissenschaft, Technik und kaufmännischem Geschick, energisches und harmonisches Zusammenwirken aller ihrer Glieder. Die Höchster Farbwerke können mit Stolz auf 50 Jahre ernster Arbeit zurückblicken; auch auf dem Gebiet der sozialen Fürsorge und Wohlfahrtspflege ist von der stets vornehm geleiteten Fabrik nichts versäumt worden. — Möge auch weiterhin die Entwicklung des Unternehmens eine glückliche sein; dafür bürgt schon der Wahlspruch der Firma „Rast' ich, so rost ich." -s.

Patent-Bericht.

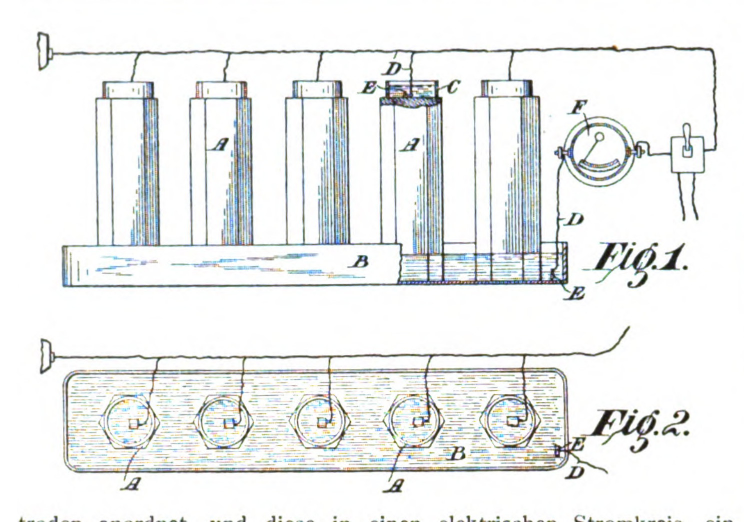
Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch
(Patentklasse 8.)

Schweizerisches Patent Nr. 56855. Erna Reidel in Mannheim. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder. Einem aus getrockneten Schlachthausabfällen durch mechanische Behandlung aufgeschlossenen Fasergemenge werden vegetabilische Fasern beigemengt und das Gemenge wird kardiert zu einem Fließ, das alsdann in ein Schwellbad gebracht und darnach mit Albumin, dem man eine gesättigte Seifenlösung und die Geschmeidigkeit des Erzeugnisses fördernde Stoffe beigefügt hat, gesättigt. Hierauf wird das Fließ einem wachsenden Druck unterworfen, hierauf gegerbt und zuletzt mit einer Kohlenwasserstoffemulsion imprägniert. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. 256653 vom 25. X. 1910. Alcock & Company Proprietary Limited in Melbourne. Verfahren zum Trocknen von Holz auf elektrischem Wege. Unionspriorität vom 5. XI. 1909. Die Erfindung betrifft das Trocknen von Bauholz auf elektrischem Wege. Man hat bereits vorgeschlagen, Stoffe pflanzlicher Herkunft auf elektrischem Wege zu trocknen, indem man den zu trocknenden Stoff zwischen Elek





troden anordnet und diese in einen elektrischen Stromkreis einschaltet. Weiter hat man durch Elektroosmose Holz mit einem flüssigen Mittel behufs Erhöhung seiner Haltbarkeit imprägniert. Gemäß vorliegender Erfindung soll die Heizwirkung des elektrischen Stromes dazu verwendet werden, durch den hierdurch erzeugten Dampf aus einem Teile des Saftes einen inneren Druck hervorzurufen, wodurch ein Oeffnen und gewaltsames Aufbrechen der Holzzellen erfolgt. Hierbei wird eine bedeutende Menge des in dem Holze enthaltenen Saftes ausgetrieben, während der Rest durch natürliche Mittel schnell und gleichmäßig austrocknet, da durch das Oeffnen der Zellen die Luft leichter Zutritt in das Innere des behandelten Holzes hat. Gleichzeitig mit dem Trocknen des Holzes kann man auch eine Imprägnierung desselben verbinden. Wenn, wie dies in Fig. 1 und 2 gezeigt ist, eine flüssige Elektrode zur Behandlung von kurzen Bauholzblöcken A benutzt wird, so stellt man diese aufrecht in einen flachen Trog B aus Holz oder Metall und zwar in geeigneter Weise isoliert auf. Dieser Trog enthält die flüssige Elektrode, während ein an einer Umfangskante geschärfter Metallring C in das obere Ende des Blocks eingetrieben wird, um so einen Napf zu bilden, der ebenfalls zum Teil mit der flüssigen Elektrode gefüllt ist, wobei also das obere Ende des Holzblocks den Boden des Napfes bildet. Drähte D, an deren Enden Eisenplatten E befestigt sind, tauchen in die Flüssigkeit ein, welche aus gewöhnlichem Regenwasser oder aus einer Lösung von Soda, Zinksulfat, Kupfersulfat oder einem anderen geeigneten Elektrolyt besteht, der auf Holz konservierend wirkt. Wenn der Saft des Holzes durch den elektrischen Strom ausgetrieben ist, kann man Lösungen von Harz, Zucker oder Kreosot in die Gefäße eingießen. Mittels eines in den Strom eingeschalteten Amperemeters wird die in dem Holze enthaltene und durch den durchtretenden Strom ausgetriebene Feuchtigkeit angezeigt. Steht der Amperemeter auf Null, so ist dies ein Beweis, daß die ganze Feuchtigkeit ausgetrieben ist. K.

D. R.-Patent Nr. 256 151 vom 23. II. 1912. Max Leger in Nürnberg. Verfahren zur Vertilgung von Holzschädlingen und zur Verhinderung des Auftretens derselben. Die vorliegende Erfindung bezweckt die Konservierung von Holz durch ein Mittel, welches nicht nur für alle Pflanzenschädlinge, gleichviel welcher Art, gleichen Vorteil hat und erfolgreich zu verwenden ist, sondern auch dauernd seine konservierende Wirkung auszuüben vermag, wobei auch die Billigkeit des vorliegenden Mittels in Betracht kommt. Ein solches Holzkonservierungsmittel erhält man dadurch, daß man einem Aluminiumsalz in Gegenwart von einem Zinksalz Alkalien zusetzt. Das entstehende Doppelhydroxyd (Zinkaluminat) wird durch Zusatz von überschüssigem Alkali (Natron) wieder aufgelöst. Mit der erhaltenen Flüssigkeit werden alsdann die zu konservierenden Hölzer bestrichen oder besser imprägniert, welche dadurch dauernd gegen Einwirkung von Pflanzenschädlingen geschützt sind. Es ist bekannt, als Holzkonservierungsmittel Natriumaluminat zu verwenden. Dieses Salz zeigt aber den Nachteil, daß es sich bestimmten, auf das Holz zerstörend wirkenden Bakterien gegenüber indifferent verhält. Dagegen vernichtet das Natriumzinkaluminat alle holzzerstörenden Bakterien und gewährleistet dadurch eine dauernde Konservierung, was jedenfalls auf die Doppelwirkung von Zink und Aluminium zurückzuführen ist. Außerdem zeigt dieses Konservierungsmittel den Vorteil, daß das Holz in einer einzigen Operation zugleich auch feuersicher gemacht werden kann. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 551181. Dr. Conway Freiherr von Girsewald in Halensee-Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Leim. Das Rohmaterial (Knochen) wird zunächst während einer kurzen Zeit bei hohem Druck gedämpft, dann aber durch sofortige Evakuierung des Apparates unter gleichzeitigem Zuströmen geringer Mengen von Dampf sehr rasch auf eine für den gebildeten Leim nicht mehr schädliche tiefere Temperatur gebracht. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 54695. Moriz Fischel in Wien. Verfahren der Behandlung von ungegerbtem Leimleder (Hautmaterial). Um das Leimleder für die Gelatine- oder Leimfabrikation vorzubereiten wird es zwecks Entfernung der Haare in frischem (nassen) oder auch bereits getrocknetem, jedoch stets ungegerbten Zustand vor der Behandlung mit Kalkmilch mit einer wasserlösliche Salze bildenden, entsprechend verdünnten Säure (Salz-, Schwefelsäure) behandelt, um die sonst unausbleibliche Verhärtung zu verhindern. K.

Britisches Patent Nr. 2972/1912. Heinrich Brüning in Schöpfurt. Holzimprägnierverfahren. Das Holz wird mit den üblichen Imprägniersalzlösungen, denen Chromsäure oder ihre Salze zugesetzt wurden, getränkt. K.

Britisches Patent Nr. 5106/1912. Albert Spichtin und Raphael Knoebel in Basel. Verfahren zum Verbinden von Glas, Porzellan, Steingut und dgl. mit ähnlichen Stoffen oder Metallgegenständen. Man wendet eine Legierung von 666 Teilen Blei, 333 Teilen chemischen reinem Zinn und 200 Teilen Wismuth an. K.

Britisches Patent Nr. 10373/1912 (Französ. Patent Nr. 442 949). James Millar Neil in Toronto (Canada). Verfahren zur Herstellung von Leim oder Leimverbindungen. Aus einer Leimlösung fällt man mit Säure Chondrin und aus der nach dem Filtrieren übrig bleibenden Flüssigkeit Glutin. Schließlich mischt man das Chondrin und Glutin. K.

Britisches Patent Nr. 10846/1911. Franklin Herbert Kalbfleisch in Babylon (New-York). Verfahren zur Herstellung eines Leimes. Gewöhnliches (eingedampftes) Aluminiumsulfat wird mit entwässertem Magnesiumsulfat gemischt. Man kann auch das Gemisch der Salzlösungen bis zur Sirupskonsistenz eindampfen. K.

Britisches Patent Nr. 14943/1911. Émile Désiré Delehaye in Le Vesinet (Frankr.). Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Man mischt kalt ein Gemisch von stickstoffhaltigen Substanzen (Kasein) mit einer Alkalilösung in Gegenwart von Tannin mit einer Leinöl- oder dgl. Gummilösung (Accra), einem Gemisch von Leinöl und Schwefelblüte (in der Hitze vulkanisiert) und einer Lösung von Enneanitrozellulose, trocknet, kalandert und verarbeitet es weiter. K.

Britisches Patent Nr. 15783/1912 (Französisches Pat. Nr. 443 275). Adrien Pinel in Le Houlme (Seine-Inferieure). Verfahren zur Herstellung von Gummi oder Schleim aus Johannisbrotkernen. Die Kerne werden vollkommen enthülst mit Hilfe von Alkalikarbonat- oder -sulfidlösungen, dann getrocknet, eventuell gebleicht und dann in einer Borsäure- oder Boraxlösung mazeriert; hierauf werden sie getrocknet, pulverisiert und mit Hilfe geeigneter Zuckerarten (Honig, Manna, Invertzucker) löslich gemacht. Die eventuell mit einem Antiseptikum versetzte Mischung wird mit Wasser homogenisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56652. Samuel Haltenberger in Ofen-Pest und Ernst Berdenich in Puspokladany (Ungarn). Verfahren zum Imprägnieren von Langholz. Die Mantelfläche des Werkstückes wird vor dem Imprägnieren mit Oeffnungen versehen, ohne dabei die Fasern des Holzes zu zerstören. Eventuell versieht man nur die der Fäulnis vornehmlich ausgesetzten Teilen des Holzes mit Oeffnungen oder in verstärktem Maße. K.

Französisches Patent Nr. 443 998. Helmerich Carlo und Louis Ebert. Verfahren zum Aufleimen von Etiketten auf Wachstuch oder dgl. Man wendet ein Gemisch von Zelluloid, Harz, Alkohol, Essigsäure und eventuell Rizinusöl an. K.

Französisches Patent Nr. 444 068. Charles Minouflet. Verfahren zur Herstellung eines starken, flüssigen, neutralen Leimes. Zu einer konzentrierten Leimlösung setzt man ein in Wasser sehr leicht lösliches Metallsalz oder eines hygroskopischen Salzes (Chlorkalzium, Chlorzink, Magnesiumnitrat) hinzu. K.

Französisches Patent Nr. 445 279. Hide-Ite Leather Cie. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels zur Lederpappe-Fabrikation. Man stellt zunächst eine dicke Paste aus Zellulose mit Hilfe eines Salzsäure-Schwefelsäuregemisches her und fällt die gebildete Hydrozellulose mit Natriumbichromat oder einem andren Chromsalz. Hierauf mischt man den Niederschlag mit Lederschnitzeln oder Lederfasern. Es bildet sich alsdann Lederpappe. K.

Französisches Patent Nr. 446 098. Stefan Schwartz und Edmund Licha. Verfahren zur Verbesserung von Holz und dgl. Die Oberflächen des Holzes werden aufgerauht und dann wird das Holz mit einem Gemisch von Mineralsubstanzen einem Bindemittel und undurchlässigen und feuersicheren Lösungen behandelt. Das Gemisch wird in Dampfform unter Vakuum und Druck zur Einwirkung gebracht. K.

Französisches Patent Nr. 446 916. Hendrik Dubbeldam. Verfahren, um Rohr und Schilf für Bedachungen u. dgl. unentzündbar zu machen. Die Materialien werden in eine Lösung von Kochsalz und Salmiak, dann in eine ammoniakalische Suspension von Gips und Flußschlamm getaucht und nach jedesmaligem Eintauchen in die Flüssigkeiten getrocknet, worauf sie bündelweise in eine flüssige Asbestpaste getaucht und wieder getrocknet werden. Schließlich kann man zwischen diese so präparierten Stoffe noch Schlackenwolle oder andere nicht entzündbare Materialien einlagern. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1029737. Jonas W. Aylsworth in East Orange (N.-J.) Verfahren zur Herstellung

eines schmelzbaren Phenolharzes. Man erhitzt Phenol oder dgl. in einem geschlossenen Kessel, treibt alsdann komprimierten Formaldehyd in das flüssig gewordene Phenol, unterbricht die Zuführung des Gases, wenn nur noch geringe Mengen freien Phenols vorhanden sind, öffnet den Kessel und erhitzt das erhaltene Produkt zwecks vollständiger Entwässerung. Das neue Produkt kann als (Japan-)Lack Verwendung finden. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1029800. Carleton Ellis in Larchmont (New-York). Holzölkitt. Der Kitt besteht aus einem Gemisch von Holzöl mit anderen Oelen und Kreide. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1035090. Carrie B. Hunter in Bessemer (Alabama). Bindemittel. Das Produkt besteht aus Essigsäure, Wasser, Wasserglas, Gips, Zinksulfat und Kochsalz. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1036898. Roy Alfred Plumb in Detroit (Michigan). Verfahren um Kitt wasserdicht zu machen. Man mischt eine geringe Menge Ammoniak mit einer in Wasser unlöslichen Seife und vermengt das erhaltene nunmehr mit Wasser leicht mischbare Produkt mit dem plastischen Material. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1041287. William Hoskins in Chicago. Verfahren zum Zusammenleimen (von Holzplatten). Man nimmt die eine Platte und bestreut sie nach dem Anfeuchten mit einem Bindemittel (wie Wasserglas), das in kaltem Wasser unlöslich ist, legt dann die zweite Platte darauf und erhitzt das Ganze unter Druck. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1041681. Friedrich Seidenschnur in Charlottenburg und Julius Dehust in Halensee-Berlin. Lösung und Verfahren zur Holzkonservierung und -feuersichermachung. Das Holz wird mit Lösungen von Ammonsalzen, Magnesiumsalzen und Salzen der α-Naphthalinsulfosäure nacheinander oder mit Gemischen derartiger Salzlösungen imprägniert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1041682. Friedrich Seidenschnur in Charlottenburg und Julius Dehust in Halensee-Berlin. Lösung und Verfahren zur Holzkonservierung und -feuersichermachung. Das Holz wird mit Lösungen von Ammonsalzen, Magnesiumsalzen und Salzen von Nitronaphthalinmono- oder -disulfosäuren nacheinander oder mit Gemischen aller dieser Salzlösungen imprägniert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1042564. Nandor Kolár und Wilhelm Jancsó in Ofen-Pest. Verfahren zur Konservierung hölzerner in die Erde gesteckter Körper. Die Umgebung der in der Erde befindlichen Gegenstände (Pfähle) wird mit einem in Wasser nicht löslichen Konservierungsmittel (Rohöl) imprägniert. K.

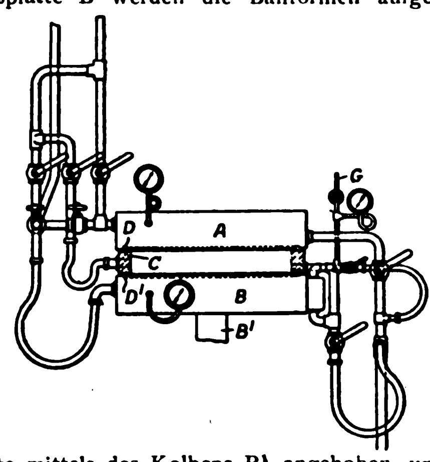
Amerikanisches Patent Nr. 1043582. Carl J. Faller in Zürich. Verfahren zum Konservieren und Färben von Holz. Man verwendet ein Gemisch eines Petroleumdestillates (bei 100—105° gewonnen) und eines Farbstoffes zum Imprägnieren, indem man damit das Holz bei der Siedetemperatur der Flüssigkeit unter Ueberdruck behandelt. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 255786 vom 27. 1. 1912. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten. Es wnrde gefunden, daß sich Butadien, seine Homologen und Analogen und Gemische solcher Verbindungen durch die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen, insbesondere von Alkalylverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle und des Magnesiums oder deren Zinkalkyl—Doppelverbindungen, in ausgezeichneter Weise zu kautschukähnlichen Produkten polymerisieren lassen. Schon in der Kälte tritt die Polymerisation in verhältnismäßig kurzer Zeit ein; durch Erwärmen wird der Vorgang noch weiter beschleunigt. Beispiel: 20 Teile Isopren werden mit 4 bis 5 Teilen der Doppelverbindung aus Zinkätyl und Natriumätyl im verschlossenen Gefäß bei Luftabschluß geschüttelt oder gerührt. Schon nach wenigen Stunden ist eine erhebliche Volumenabnahme und Verdickung der Masse eingetreten. Sobald diese ihr Maximum erreicht hat, wird in üblicher Weise aufgearbeitet. K.

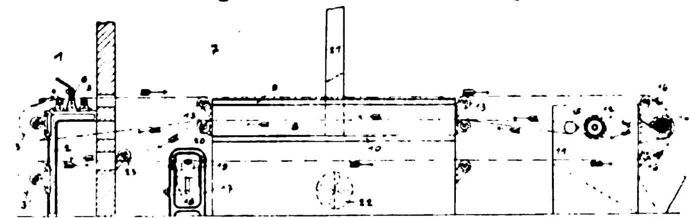
D. R.-Patent Nr. 256413 vom 1. XI. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines technisch wertvollen, als Kautschukersatz brauchbaren Produkts. Zusatz zum Patent Nr. 250920. Durch das Patent 250920 ist ein Verfahren zur Darstellung eines technisch wertvollen, als Kautschusersatz brauchbaren Produkts geschützt, das darin besteht, daß man das von Kondakow im Journal für praktische Chemie, Bd. 64, S. 109/110 beschriebene Polymerisationsprodukt aus β-γ-Dimethylerythren mit alkalischen Mitteln behandelt. Es wurde nun gefunden, daß man zu einem brauchbaren Material gelangt, das keiner weiteren Bearbeitung mehr bedarf, wenn man die alkalischen Mittel schon bei der Bildung des genannten Polymerisationsprodukts anwendet. Selbstverständlich kann man auch hier die Polymerisation unter Zusatz des fertigen Produkts gemäß dem Verfahren des Patents 254371 ausführen, wobei man zweckmäßig von vornherein schon bei Gegenwart der alkalischen Mittel gewonnenes Polymerisationsprodukt verwendet. Das so erhaltene Produkt kann ebenso wie das nach dem Hauptpatent 250910 erhältliche nach dem Verfahren des Patents 255680 vulkanisiert werden. Das vorliegende Verfahren betrifft die Behandlung des schon fertig gebildeten Produkts und hat mit dem Polymerisationsvorgang selbst nichts zu tun. Die Polymerisation verläuft gerade so, als wenn die Base nicht vorhanden wäre. Ihr Einfluß erstreckt sich nur auf das fertige Produkt, das haltbar wird. Es wird hierbei ein anderes Produkt erhalten als durch Polymerisation des β-γ-Dimethylerythrens in der Wärme. Der bei letzterem Verfahren angewandte Zusatz von alkalischen Reagenzien hat hierbei lediglich den Zweck, die Bildung von Nebenprodukten bei der Polymerisation einzuschränken. Beispiel: 1000 Teile β-γ-Dimethylerythren werden mit 5 Teilen Anilin versetzt und der Autopolymerisation überlassen. Das nach einiger Zeit gebildete, weiße kautschukartige Produkt ist haltbar uud läßt sich gut vulkanisieren. K.

Britisches Patent Nr. 22525 v. J. 1911. The Dunlop Rubber Co. und John Nigers Worthington in Birmingham. Vorrichtung zum Formen von Golfbällen und ähnlichen Gegenständen. Die Vorrichtung besteht aus zwei hohlen Preßplatten A, B und einem Zwischenring C. Alle drei Teile sind auf der einen Seite (in der Figur links) mit Rohren versehen, durch die Dampf oder Kühlwasser zugeleitet werden kann. Auf der entgegengesetzten Seite sind Ableitungsrohre angeschlossen; dasjenige des Ringes C ist durch ein Rohr G mit einer Saugpumpe verbunden. Die Arbeitsweise der Vorrichtung ist folgende: Auf die nach unten bewegte Preßplatte B werden die Ballformen aufgesetzt, hierauf



wird die Platte mittels des Kolbens B' angehoben und gegen den Ring C gepreßt. Dichtungsscheiben D und D' auf der oberen und der unteren Seite des Ringes bewirken hierbei einen dichten Abschluß des aus den drei Teilen A, B, C gebildeten Raumes. Dieser wird sodann an die Leitung G angeschlossen und luftleer gepumpt, worauf Dampf in die Platten A und B gelassen und letztere stärker angepreßt wird. Nach einer gewissen Zeit wird der Dampf abgelassen, in die Platten, sowie den Ring C Kühlwasser geleitet und endlich werden die Bälle aus den Formen entnommen. H.

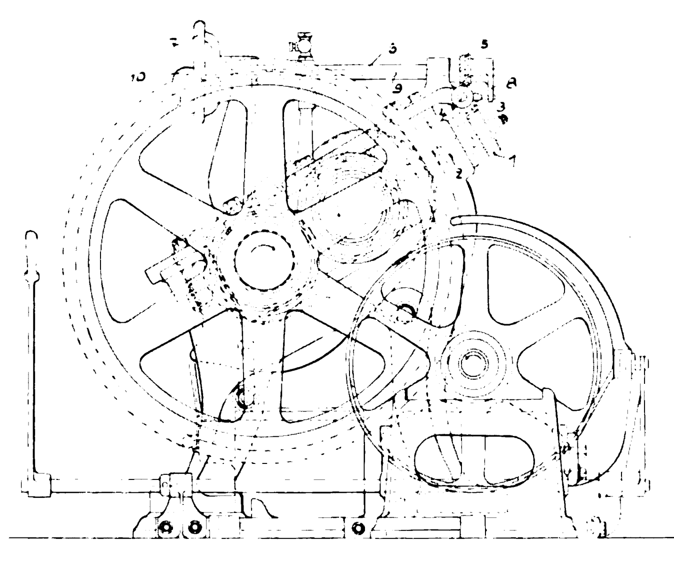
Britisches Patent Nr. 24200 v. J. 1911. William Coulter in Manchester und Robert Bridge (David Bridge & Co. Ltd.) in Castleton (Lancaster). Vorrichtung zum Vulkanisieren gummierter Stoffe. In einem Raum 1 ist ein Gestell 2 zur Aufnahme von Stoffrollen 3, 3' vorgesehen, auf diesem befindet sich eine aus Führungswalzen 4, 5 und einem Abstreifer 6 bestehende Vorrichtung zum gleichmäßigen Auftragen von Kartoffelmehl oder dergl. auf den Stoff. In einem Raum 7 neben dem Raum 1 ist eine Kammer 8 angeordnet, die oben eine Heizplatte 9 und unten



eine Heizplatte 10 trägt und an beiden Enden mit Platten verschlossen ist, welche einen Schlitz zum Hindurchgang des Stoffes aufweisen. Rollen 13 an der Kammer dienen zur Führung des Stoffes. Hinter der Kammer 8 befindet sich in einem Gehäuse 11 eine Walzenbürste 12, außerdem sind eine Führungswalze 14 und mehrere Rollen 15, 16 vorgesehen. Vor der Kammer 8 steht ein Gestell 17, an dem in Führungen 18 ein Trog 19 mit Vulkanisierlösung und einer Auftragrolle 20 verschoben werden kann. Die Kammer 8 trägt noch ein Abzugrohr 21 mit Einstellkappe, unter ihr ist ein Ventilator 22 vorgesehen. Nach dem Aufbringen einer Mehlschicht läuft der Stoff über die Heizplatte 9 entlang, wobei etwa vorhandene Reste des beim Streichen benutzten Lösungsmittels verdampft werden, gelangt über Rolle 16 und Trommel 14 in das Gehäuse 11 und wird über die Bürstenwalze 12 geführt und zwar mit der eingepuderten Seite nach unten, so daß das zuviel aufgetragene Mehl entfernt wird. Unter Rolle 15 verläßt der Stoff das Gehäuse 11 und tritt durch den zwischen den Rollen 13 vorhandenen Schlitz in die Kammer 8

ein, welche er der Länge nach durchläuft. In dieser Kammer sind einige flache Schalen aufgestellt, welche Chlorschwefel enthalten, der infolge der Heizung der Kammer durch die Platten 9 und 10 verdampft. Durch die Chlorschwefeldämpfe wird die Gummierung des Stoffes teilweise vulkanisiert. Der Stoff wird nunmehr unterhalb der Rolle 23 aus dem Raum 7 herausgeführt und auf Rolle 3[1] aufgewickelt. Bevor nunmehr die endgültige Vulkanisation erfolgt, kann der Stoff eventuell bedruckt oder in anderer Weise bearbeitet werden. Er wird sodann wieder unter Rolle 23 in den Raum 7 hineingeleitet und über die in den Trog 19 eintauchende Rolle 20 geführt, so daß die im Trog befindliche Vulkanisierlösung auf den Stoff gebracht und die Gummischicht völlig vulkanisiert wird. Hierauf läuft der Stoff unterhalb der Platte 10 entlang, wo die vom Stoff ausgehenden Chlorschwefeldämpfe durch den Ventilator 22 abgesaugt werden, wird über Walze 14 in das Gehäuse 11 geführt, hier wiederum durch Walze 12 gebürstet und gelangt über Rolle 15 in die Kammer 8. In dieser sind jetzt mit Ammoniak oder einem anderen Stoff getränkte Tücher aufgehängt, um die letzten Reste des Chlorschwefels zu beseitigen. Schließlich wird der fertige Stoff auf Rolle 3 aufgewickelt. Damit die Arbeiter den Raum 7, welcher schädliche Chlorschwefeldämpfe enthält, nicht zu betreten brauchen, wird der Trog 19 von außen gehoben und gesenkt, ebenso wird der Chlorschwefel bei diesen Bewegungen des Troges durch ein Rohr von außen zugeleitet oder nach außen abgeführt. Um die richtige Einstellung der Rolle 20 beobachten zu können, ist in der Wand des Raumes 7 ein Fenster vorgesehen. H.

Brit. Patent Nr. 28781 v. J. 1911. Robert Bridge (David Bridge & Co. Ltd.) in Castleton (Lancaster). Maschine zum Waschen und Kneten von Kautschuk. Die Stellvorrichtung für die Walzen ist an der hinteren Walze angeordnet und besteht aus Schneckenrädern 1, welche auf die Stellschrauben 2 aufgesetzt sind und durch Schnecken 3 auf einer Welle 4 gedreht werden. Diese Welle wird von einer Querwelle 6, welche nach vorn zum Stande des Arbeiters geführt ist, mittels eines Zahnrades 5, das in ein Rad auf Welle 4 greift, angetrieben. Die Welle 6 trägt vorn das übliche



Handrad 7. Um die Walze nur an einem Ende verstellen zu können, ist die Welle 4 in zwei Teile geteilt, welche durch eine Kupplung verbunden werden können. Diese Kupplung wird mittels eines Hebels 8 ein- und ausgerückt, welcher auf einer durch die hohle Welle 6 geführten Stange 9 sitzt, die am vorderen Ende mittels eines Handgriffes 10 gedreht werden kann. Diese Anordnung der Stellvorrichtung läßt die vordere Seite der Maschine völlig frei, so daß der Arbeiter in keiner Weise durch quer vor den Walzen laufende Wellen behindert ist. Bei Walzwerken mit wagerecht liegenden Walzen ist die Stellvorrichtung an der Vorderseite der Maschine belassen. Die Schneckenräder auf den Stellschrauben greifen in Schnecken, welche für sich auf den Gestellböcken gelagert sind. Jede Schnecke trägt außen ein Kettenrad, das durch eine Kette mit einer Querwelle mit der üblichen Kupplung verbunden ist, welche so tief gelagert ist, daß der Walzentrog frei zugänglich ist. Zum Antrieb dient ein Handrad, das auf die eine etwas verlängerte Schneckenwelle aufgesetzt ist. H.

Britisches Patent Nr. 3572/1912. Nathanel Jacobsen in Manchester. Neue sonnen- und hitzbeständige Masse. Die Masse besteht aus Asbest, einem geeigneten Bindemittel (Dammargummi in Terpentin gelöst), Manganoleat, chinesischem Holzöl oder Tungöl. Damit überzogene Körper unterwirft man zweckmäßig der Einwirkung von Formaldehyd und überzieht sie schließlich noch mit einem mit Schellack imprägnierten Gewebe. Die Masse eignet sich gut zum Ueberziehen dünner Helme. K.

Britisches Patent Nr. 28306/1911. Francois Lebreil in Villeurbonne (Rhone) und Raoul Desgeorges in Lyon. Verfahren, um Kasein zur Herstellung von Körpern großer Haltbarkeit geeignet zu machen. In dem plastisch gemachten Kasein wird nach Zusatz ganz geringer Mengen Salpetersäure (2 pro 1000) eine Fermentation hervorzurufen, worauf man es der Einwirkung eines Härtungsmittels unterwirft. K.

Französisches Patent Nr. 16380 (Zusatz zum Patent Nr. 443018). Marie Joseph Michel Bouffort. Anwendung des Leims aus der Stechpalme und des Tetrachlorkohlenstoffs bei der industriellen Behandlung von Kautschuk, Gummi und Guttapercha. Tetrachlorkohlenstoff dient als Lösungsmittel für Kautschuk, Gummi und Guttapercha. K.

Französisches Patent Nr. 16381 (Zusatz zum Patent Nr. 443018. Marie Joseph Michel Bouffort. Anwendung des Leims aus der Stechpalme und des Tetrachlorkohlenstoffs bei der industriellen Behandlung von Kautschuk, Gummi und Guttapercha. Tetrachlorkohlenstoff dient zur Extraktion von Kautschuk, Gummi und Guttapercha. K.

Französisches Patent Nr. 448034. René Legrand. Verfahren zur Herstellung eines elastischen Produktes. Man verleibt vegetabilischem oder animalischem Oel Harz und ein Hypochlorit ein, fügt dem Gemisch Schwefel- oder eine Schwefelverbindung, (wie z. B. ein Polysulfid) zu, führt es in Pulver über und hält letzteres auf einer mittleren Temperatur (40° C.). K.

Französisches Patent Nr. 447411. Luis Velasquez. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Man unterwirft Stärke oder ähnliche Eigenschaften aufweisende, andere Kohlehydrate der Einwirkung von Formaldehyd bei 60—80° C. K.

Französisches Patent Nr. 447645. Wallace Appleton Beatty. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Die Massen werden aus einem Zelluloseester (Nitrozellulose, Azetatzellulose) und einem Kondensationsprodukt des Azetons oder seiner Homologen mit Phenol oder seinen Homologen (Dioxydiphenyldimethylmethan) hergestellt. K.

Französisches Patent Nr. 447904. Société Thomas, Bazin, Casanova & Cie. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Man verleibt Schwefelblumen irgend einem Oel ein und fügt zu dem Gemisch Schwefelchlorür. K.

Französisches Patent Nr. 448108. Georges Raynaud. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Man unterwirft in (nichtvulkanisiertem) Kautschuk verteiltes Terpentinöl der Einwirkung von kochendem Wasser K.

Amerikanisches Patent 1046420. Jonas W. Aylsworth in East Orange (N.-J.). Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Man mischt einem schmelzbaren Phenolkondensationsprodukt Hexamethylentetramin und ein organisches Säureanhydrid bei, worauf man die Masse erhitzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1054234. Glenn H. Willis und Benjamin F. Felix in Chicago. Verfahren zur Herstellung künstlicher Schwämme. Rohkautschuk wird mit einem Farbstoff und mit in der Hitze Gase entwickelten Stoffen verarbeitet und mit Dampf unter Druck erhitzt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Bayerische Zelluloidwarenfabrik vorm Albert Wacker A.-G. Nürnberg. Die Generalversammlung setzte die Dividende auf 9 Proz. fest. Ueber den Geschäftsgang teilte die Direktion mit, daß in den beiden ersten Monaten des neuen Geschäftsjahres die Umsätze eine nicht unwesentliche Steigerung erfahren hätten. Es sei eine große Anzahl neuer Artikel produziert worden, die zum ersten Mal auf der bevorstehenden Leipziger Messe gezeigt werden sollen und von denen sich die Verwaltung sehr gute Erfolge verspricht. Bei einem glatten Verlauf der politischen Verhältnisse sei, soweit sich bis heute schon voraussehen läßt, für das laufende Jahr kein ungünstiges Resultat zu erwarten.

Delmenhorster Linoleumfabrik (Ankermarke), Delmenhorst. Nach dem Berichte für 1912 haben die Preisvereinbarungen zwischen den deutschen Linoleumfabriken während des abgelaufenen Jahres zum Nutzen der gesamten Linoleumindustrie bestanden und wurden auch auf Grund einer Kontingentierung des Inlandabsatzes verlängert. Der (ziffernmäßig nicht angegebene) Absatz des vergangenen Jahres sei befriedigend gewesen. Nach Mk. 260632 (i. V. Mk. 248277) Abschreibungen beträgt zuzüglich Vortrags von Mk. 117529 (Mk. 96611) der Reingewinn Mk. 1109174 (Mk. 1069161), aus dem, wie bereits gemeldet, 28 (i. V. 24) Proz. Dividende verteilt und Mk. 115677 vorgetragen werden. Nach der Bilanz sind bei Mk. 3.10 Mill. Aktienkapital und Mk. 1.25 (1.32) Mill. Anleiheschulden die Immobilien mit Mk. 1.69 (1.64) bewertet. Den Buchschulden von Mk. 0.60 (0.57) Mill. stehen an Debitoren Mk. 1.61 (1.32) Mill. an Bar, Bankguthaben, Wechseln und Effekten Mk. 0.65 (0.29) Mill. und an Vorräten Mk. 3.26 (3.39) Mill. gegenüber. Die Reserven werden mit unverändert Mk. 1.60 Mill. aufgeführt. Auch im laufenden Jahre sei der Absatz befriedigend.

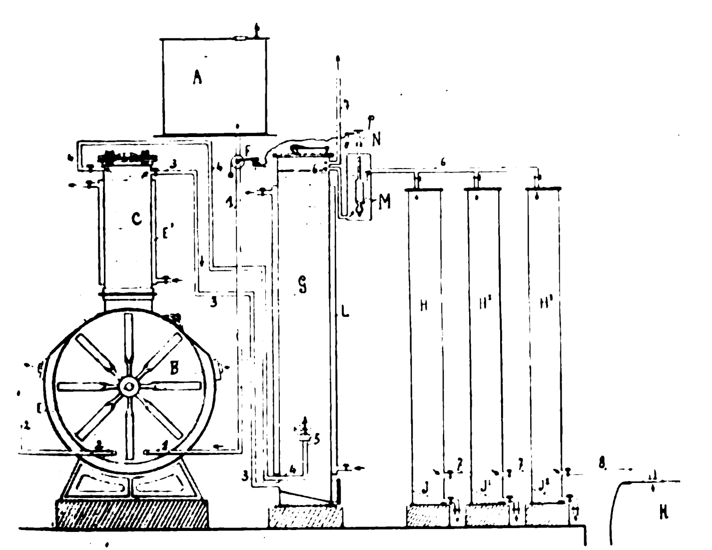
Fabrique de Soie Artificielle de Tubize (Belgien). An Bruttogewinn ergaben sich für 1912 Frs. 3468595, wovon Frs. 3181936 Betriebsgewinn, Frs. 200181 Gewinn aus der Liquidation der Nouveaux Tissages belges und Frs. 86178 Wiedereingang von Prozeßauslagen darstellen. Frs. 1094288 werden zu Abschreibungen verwandt. Die Dividende beträgt Frs. 12½ (i. V. Frs. 27½) auf die Frs. 2 Mill. Vorzugs-



aktien von je nom. Frs. 50 und Frs. 10 (Frs. 25) auf die 16 000 Stück gewöhnliche Aktien und erfordert Frs. 660 000 (Frs. 1 500 000). (Im Vorjahre wurden aus dem Verkauf von nom. Frs. 575 000 zu 680 Proz. Frs. 3 335 000 erlöst, die zu Abschreibungen verwendet werden.)

Technische Notizen.

Ueber Kuproid der Firma Wassermann & Jaeger. In letzter Zeit ist ein interessantes Verfahren der Firma Wassermann & Jaeger, Chem. Fabrik in Kalk bei Köln, bekannt geworden, zur Herstellung von Kupferoxydul-Ammoniak und Zellulose-lösungen für Kunsttextilzwecke. Ueber die Herstellung von Zelluloselösungen nach dem Kupferverfahren wurde schon mehrfach und eingehend in dieser Zeitschrift gesprochen. — Das neue Verfahren besteht im wesentlichen aus folgenden Zusammensetzungen und Anordnungen: „Kuproid" ist ein auf chemischem Wege nach einem Spezialverfahren der Firma hergestelltes Kupferpräparat. Die Zelluloselösungsflüssigkeit wird nun mit diesem Produkt in der Weise bereitet, daß man das gefällte Kupferpräparat in Pulverform in eine Ammoniakflüssigkeit einbringt und die Oxydation und Metallammoniumverbindung auf bekannte Weise durch Preßluft erzeugt. Die Vorteile der neuen Einrichtung bestehen darin, daß 1. die aus Abfällen der Textilchemiebranche auf chemischem Wege wiedergewonnenen Kupferoxyde Verwendung finden können; 2. daß diese pulverförmigen Metalle der Ammoniakflüssigkeit — im Vergleich zu Kupferstücken oder Kupferspänen — eine möglichst große Angriffsfläche darbieten, ja sogar in verhältnismäßig kurzer Zeit in Lösung gehen und Metallammoniumverbindungen von hohem Kupfergehalt und großer Lösungsfähigkeit der Zellulose liefern. Im Vergleich zu den bekannten Verfahren wird hier die Herstellungszeit bedeutend abgekürzt; 3. besteht ein weiterer Vorteil des Verfahrens darin, daß durch die energische Oxydation und abgekürzte Herstellungszeit ein viel kleineres Quantum Preßluft nötig wird, also eine geringere Wärmeentwicklung stattfindet, und weniger gekühlt werden muß. Bekanntlich wird bei älteren Verfahren durch die zur Oxydation nötige Preßluft während der Herstellungsdauer 15—20% Ammoniakgas aus der Flüssigkeit mitgerissen und in verschiedenen Apparaten zum Teil wiedergewonnen, was mit Kosten und Verlusten verbunden ist. Auch diese Nachteile sind in vorliegendem Verfahren viel weniger vorhanden; 4. besteht in der neuen Einrichtung — wovon Fig. 1 eine beispielsweise Anordnung darstellt — ein letzter Vorteil des Verfahrens, indem nicht mehr wie bis jetzt, ein Lösungsmittel nach dem andern, sondern Kupferoxydulammoniak fortlaufend und ununterbrochen hergestellt werden kann. An Hand anliegender Zeichnung sei das Verfahren des näheren erläutert: Die im Behälter A enthaltene Ammoniakflüssigkeit wird durch das Rohr 1 in den Reaktionsapparat B eingeführt. Dieser Apparat enthält Kuproid in Pulverform, ist als Rührwerk ausgebaut und mit einer Kolonne C versehen. Rührwerk und Kolonne sind mit Doppelmantel EE umgeben, um durch Kühlen die bei solchen chemischen Reaktionen erzeugte Wärme abzuleiten. Die Preßluft tritt durch das Rohr 2 unten in den Kupferoxydulammoniakbehälter B, C und erzeugt durch Oxydation in kurzer Zeit eine Oxydulammoniumverbindung von für Zelluloselösung geeigneter Konzentration. Die Einwirkung des Rührwerkes B und der Preßluft beschleunigen die Reaktion, indem das Kupferpräparat mit der Ammoniakflüssigkeit innig gemischt wird und in Pulverform der Flüssigkeit eine möglichst große Fläche darbietet, sogar in kurzer Zeit in Lösung geht. Während durch die Leitung 1 und ein genau einstellbares Ventil F aus dem Reservekessel weiter Ammoniakflüssigkeit unten in den Apparat B, C fließt, läuft oben durch das Rohr 3 das erzeugte Kupferoxydulammoniak in die zweite Kolonne G. Die Preßluft tritt aus dem Reaktionsapparat B, C durch die Leitung 4 aus und mündet weiter in den zweiten Apparat G. Die Anordnung hat folgenden Zweck: Durch die Wirkung der Rührtrommel B und der Preßluft wird das Kuproidpulver in der ganzen Ammoniakflüssigkeit verteilt und es werden zum Teil noch ungelöste Kupferpartikelchen beim Abfluß der Kupferoxydulammoniaklösung in 4 mitgerissen. Der zweite Apparat G soll nun die Lösung dieser feinen Teilchen vervollständigen und die auch hier noch ungelösten Kupferoxydule sollen sich unten in der Kolonne absetzen können. Deswegen tritt die von B kommende Preßluft 4 nicht am Boden, sondern in einer gewissen Höhe durch den Verteiler 5 in Apparat G ein. Derselbe Zweck soll durch die Kolonnen H, HI, HII erreicht werden. Die aus G durch die Leitung 6 abfließende fertige Kupferoxydulammoniakflüssigkeit wird in die Behälter H, HI, HII geführt, verweilt dort einige Zeit, so daß die in feinster Suspension enthaltenen, nicht vollständig gelösten Kupferoxydule sich auf den schiefen Ebenen J, JI, JII am Boden der Gefässe H, HI, HII absetzen, dort von Zeit zu Zeit entfernt und beim Nachfüllen des Apparates B, C dem frischen Kuproid beigemischt werden. Nach dieser Abklärung gelangt durch die Leitung 8 in den Reservekeggel K nur oxydulfreies Zelluloselösungsmittel. Der Apparat G kann zweckmäßig zum Kühlen während der Oxydation mit einem Doppelmantel L versehen sein. Durch die Leitung 7 erfolgt der Austritt der Preßluft, die zu den Wiedergewinnungsanlagen geführt wird. Bei der Herstellung von Kupferoxydammoniak müssen von Zeit zu Zeit Proben genommen werden, um die Oxydation zu verfolgen, die Konzentration der Flüssigkeit festzustellen und so den Reaktionsprozeß rechtzeitig abbrechen zu können, Bei den älteren Verfahren, die eine Herstellungsdauer von 18—25 Stunden in Anspruch nehmen, ist es leichter, den Arbeitsvorgang zu überwachen, als bei vorliegendem Verfahren, wo die nötige Konzentration nach kurzer Zeit schon eintritt. Aus diesem Grund, und besonders um ununterbrochen Kupferoxydulammoniak herstellen zu können, wird hier die Kontrolle der Oxydation fortgesetzt durch einen geeigneten Apparat ausgeführt. Zu diesem Zweck ist auch dem Kupferoxydulammoniak-Abschlußrohr 6 zwischen dem Apparat G und den Klärungstürmen H, HI, HII ein kleines Gefäß M eingeschaltet, in welchem ein mit großer Skala versehener Aräometer N schwimmt. Dieser Apparat führt die Kontrolle der Oxydation aus und soll die Stärke der Konzentration der herzustellenden Flüssigkeit regulieren. Um dies auszuführen, ist der Aräometer als elektrischer Kontaktapparat ausgebildet und mit dem Ammoniakzuflußventil F verbunden. Letzteres wird also je nach dem Kupfergehalt des Lösungsmittels mehr oder weniger geöffnet, event. bis zur nötigen Oxydation automatisch geschlossen. Diese Sicherheitsvorrichtung ermöglicht die fortlaufende Herstellung einer Kupferoxydulammoniaklösung von gegebener Stärke. Nimmt z. B. die Konzentration der aus der Reaktionskolonne g austretenden Flüssigkeit ab, so wird der Aräometer sofort sinken, die zwei Metallstifte o, p werden sich berühren und im selben Moment wird der Ammoniakzufluß durch das Ventil F unterbrochen. Die Firma Wassermann & Jaeger liefert ihr Kuproid an Kunstseide- und Kunsttextilfabriken die nach dem Kupferverfahren arbeiten. Nicht nur für diejenigen Fabriken, die Kupferoxydammoniak aus Metallkupfer herstellen, hat dieses Produkt Interesse, sondern auch für diejenigen Firmen, die nach dem Kupfersulfatverfahren Zelluloselösungen bereiten; letztere gebrauchen Kupferoxydule zum Anreichern ihrer Lösungsflüssigkeiten. Dies kann z. B. wie folgt geschehen: Nach dem Kupfersulfat-Verfahren werden bekanntlich Zelluloselösungen hergestellt, indem man Kupfersulfat in Ammoniak löst und mit Aetznatron oder Aetzkali in geeigneten Mengen versetzt. (Verfahren Maurice Prud'homme). Nun kann man aber den Kupfergehalt und mithin auch die Zelluloselösungsfähigkeit solcher Flüssigkeiten erhöhen, wenn man zuerst Kuproidpräparate in Ammoniak bringt, einige Zeit bei ca. 2° C. gut mischt, wobei sich Kuproid löst, besonders wenn man Preßluft zuführt. In dieser schwachen Kupferoxydulammoniakflüssigkeit wird nun Kupfersulfat gelöst und zuletzt, wie oben angegeben, Aetznatron zugegeben. F.



Hydraulische Rundblockpressen und Rundschneidmaschine für Zelluloidfabrikation der Firma Grether & Cie. Freiburg i. B. Zum Zweck der weiteren Verarbeitung wird die Zelluloidmasse in zähflüssigem Zustand zu Platten und Blöcken geformt. Die Formgebung der in der Regel zylindrischen Blöcke geschieht mittels hydraulischer Pressen. Diese finden dazu in liegender und stehender Bauart Verwendung. Die Arbeitsweise ist bei beiden Arten grundsätzlich dieselbe, sie unterscheiden sich voneinander nur in Bezug auf das Einbringen des Zelluloids. Während bei der liegenden Presse die Zelluloidmasse zunächst auf einen Kern, die sogenannte Blockhülse,

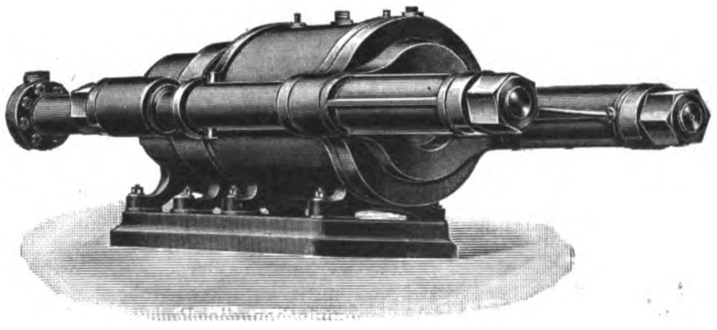


Fig. 1. Liegende Presse.

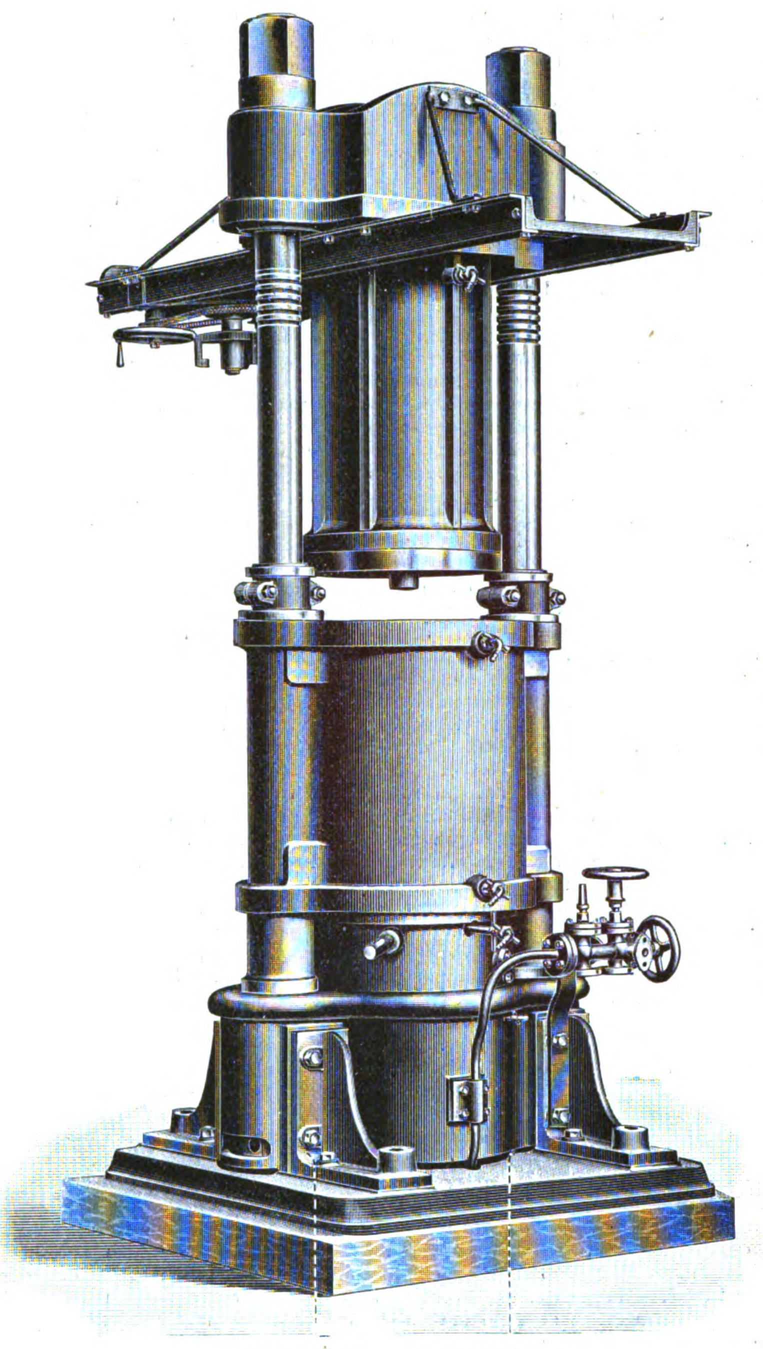


Fig. 2. Presse stehender Bauart.

aufgetragen und aufgewickelt und dann mit der Hülse wagrecht in den Zelluloidzylinder eingeführt wird, setzt man bei der stehenden Presse zuerst die Blockhülse in die Mitte des Zylinders senkrecht ein und füllt den, sich in ihm bildenden Ringraum mit Stücken von Zelluloid aus (wodurch sich diese namentlich zur Anfertigung von Schildpatt eignet). Das zu einer hohlen, zylindrischen Form gepreßte Zelluloid wird alsdann auf einer Rundschneidmaschine in Bänder, Blätter und Stäbe verschiedener Länge und Stärke geschnitten. Zur näheren Kenntnis der erforderlichen Maschinen diene nachfolgende Beschreibung derselben: Die liegende Presse besteht im wesentlichen aus dem, zwischen zwei wagrecht angeordneten Pressenspindeln befindlichen Preßzylinder mit rückwärts angebautem Hilfszylinder, dem vor dem Preßzylinder liegenden Stoffzylinder und der, die Spindeln verbindenden und gleichzeitig den Zylinderdeckel bildenden, verschiebbaren Traverse. Das ganze ist auf einer gemeinschaftlichen Grundplatte aufgebaut. Der Stoffzylinder besteht aus einem gußeisernen Mantel und einem in diesen eingezogenen Stahlzylinder. Der hohle Raum zwischen den beiden Zylindern dient zur Anwärmung und Abkühlung der Zelluloidmasse. Ebenso ist der vordere, in den Stoffzylinder eintretende Teil des Preßkolbens, wie die Traverse und ferner die Blockhülse zum Heizen und Kühlen eingerichtet. Infolge der dünnen Wandung dieser Teile tritt die Heizwirkung verhältnismäßig rasch ein. Der hydraulische Teil der Presse ist mit besonderen Absperrvorrichtungen und Ventilen versehen, die durch eine Rohrleitung mit einer Akkumulatorenanlage verbunden werden. Der Betrieb gestaltet sich in der Weise, daß nach zurückgeschobenem Deckel des Stoffzylinders die Blockhülse zwischen die Pressenspindeln vor den Zylinder gebracht wird, wo sie von der durch den Preß- und Stoffzylinder gehenden, verlängerten Kolbenstange des Hilfszylinders gefaßt und durch Rückwärtsbewegen des Hilfskolbens in den Stoffzylinder hineingezogen wird. Nachdem der Zylinderdeckel festgeschraubt, die Heizung in Tätigkeit gesetzt ist, kann die Pressung beginnen. Nach vollzogener Druckausübung und Abkühlung wird der Zelluloidblock durch denselben Kolben des Hilfszylinders wieder ausgestoßen.

Bei der Presse stehender Bauart ist der Preßzylinder in senkrechter Anordnung zwischen zwei aufrecht stehenden Säulen fest auf breiter Grundplatte gelagert. Der Preßkolben bewegt sich dementsprechend auf- und abwärts. Dieser trägt an seinem oberen Ende einen mit Klauen versehenen Preßkopf, der mit dem ihn umschließenden, innen mit Gegenklauen versehenen Stellring wechselweise gekuppelt werden kann. Darüber, in mittlerer Höhe, zwischen den beiden Säulen befindet sich der Zelluloid- oder Stoffzylinder, während oben die Säulen durch eine Traverse und diese mit dem durch Rollen auf Schienen laufenden Preßstempel verbunden sind. An der Traverse befindet sich noch eine Hebevorrichtung mit Laufkatze, zwecks Ein- und Ausbringens der Zelluloidblöcke. Zum Anheizen und Kühlen der Masse sind die gleichen Vorrichtungen getroffen, wie bei der liegenden Presse; auch ist, wie bei dieser, die Presse ausgerüstet mit einer Ventilsteuerung für Hoch- und Niederdruck, sowie für die Entleerung. Ihre Bedienung geschieht in folgender Weise: Nachdem der Preßstempel ausgefahren und die Schellen über dem Stoffzylinder von den Säulenspindeln abgenommen sind, wird die Blockhülse an die Laufkatze der Hebevorrichtung angehängt, über den Blockzylinder geschoben, auf dem, bis über den Rand dieses Zylinders hochgehobenen Preßkolben aufgesetzt und zentrisch eingeschraubt. Nach Ablösen der Hülse von der Laufkatze ist sie mit dem Kolben in den Stoffzylinder herabzulassen, worauf das Zelluloidmaterial in den zwischen Zylinder und Hülse entstandenen Raum eingefüllt wird. Nunmehr wird der Preßstempel unter die Traverse zurückgefahren, der Stellring durch eine Achteldrehung von Hand mit dem Preßkopf gekuppelt und das Druckwasser in den Preßzylinder eingelassen. Der Druck bewirkt, daß der Preßkloben mit Stellring und Stoffzylinder aufwärts bewegt und die Zelluloidmasse gegen den Preßstempel angepreßt wird. Bei Eintritt der Pressung wird die Heizung angeschlossen und zwar so, daß das Zelluloid von allen Seiten angewärmt werden kann. Nach vollzogener Pressung wird die Masse in gleicher Weise abgekühlt. Das Herausnehmen des gepreßten Zelluloidblockes aus dem Blockzylinder geschieht durch Ausstoßen mittels des Preßkolbens, nachdem Zylinder und Kolben herabgelassen, der Stellring entkuppelt und der Stoffzylinder durch die wieder an die Säulen angebrachten Schellen an der Aufwärtsbewegung verhindert ist. Der hochgehobene Block wird an der Hülse von der Laufkatze erfaßt und alsdann von dieser abgenommen. Der Preßstempel ist vorher nach der anderen Seite geausfahren worden. Die auf diesen Pressen hergestellten Zelluloidrundblöcke besitzen einen äußeren Durchmesser von 600 mm und einen inneren von 350 mm bei einer Länge von etwa 700 mm. Das Gewicht ist von der liegenden Presse ungefähr 6600 kg, das Gewicht ist von der stehenden Presse ungefähr 8200 kg. Raumbedarf der liegenden Presse: Länge 4275 mm, Breite 1160 mm, Höhe 1260 mm, Raumbedarf der stehenden Presse: Länge 2500 mm, Breite 1300 mm, Höhe 3050 mm (über den Boden).

Rundschneidmaschine. Die fertigen Zelluloidblöcke gelangen auf die Rundschneidmaschine. Der einzelne Block wird mit seiner Hülse in der Maschine zentrisch in Spindeln eingespannt und fest und sicher in nachstellbaren Konussen gelagert. Er wird von einer Stufenscheibe unter Zwischenschaltung eines Schneckengetriebes angetrieben und gegen das Schneidmesser gedreht. Das Messer ist auf einer an zwei kräftigen Säulen senkrecht geführten, durch Gegengewichte ausgeglichenen Messerbrücke befestigt. Diese wird ebenfalls durch das Schneckengetriebe bewegt und paßt sich, nach entsprechender Einstellung durch ein besonderes Schaltwerk, dem sich aufrollenden Zelluloid selbsttätig, ununterbrochen und gleichbleibend genauestens an. Die Stufenscheibe ist fünffach, um während der ganzen Dauer des Schnittes eine möglichst gleichbleibende, dem abnehmenden Durchmesser des Blockes folgende Schnittgeschwindigkeit beibehalten zu können. Mit Hilfe dieser Maschine kann das Zelluloid zu langen, der Dicke und Breite des Blockes entsprechenden Bändern in verschiedenen Stärken bis herab zu 10 Hundertstel Millimeter in Abstufungen von $^1/_{100}$ zu $^1/_{100}$ mm geschnitten werden. Der Schnitt erfolgt in ununterbrochenen, gleichbleibenden Zügen ohne jede störende Einwirkung. Es läßt sich mit der Rundschneidmaschine der weitere Vorteil des Stab- und auch des Spiralschneidens verbinden. Für das Stabschneiden wird die Messerbrücke mit Transportspindeln und einem Messersupport versehen. Das in den Support eingespannte Rundmesser wird mittels der Spindel dem Zelluloidblock entlang verschoben und dabei der Stab herausgeschnitten. Je nach der gewünschten Stärke der Stäbe muß die Spindel den Messersupport rascher oder langsamer transportieren, was durch Aufstecken entsprechender Wechselräder auf die Transportspindel bewirkt wird. Mit der leicht anzubringenden Spiralschneidvorrichtung werden an beiden Stirnflächen des Blockes in seiner Längsrichtung, nach der Mitte zu, spiralförmig Blätter geschnitten. Diese werden auf einer neben der Maschine stehenden Blockhülse abwechselnd übereinander aufgewickelt. Das so aufgewickelte Zelluloid wird dann von neuem gepreßt und zu Bändern geschnitten. Bestand der Zelluloidblock vor dem Spiralschneiden aus verschieden farbigen Hälften, so erhält man



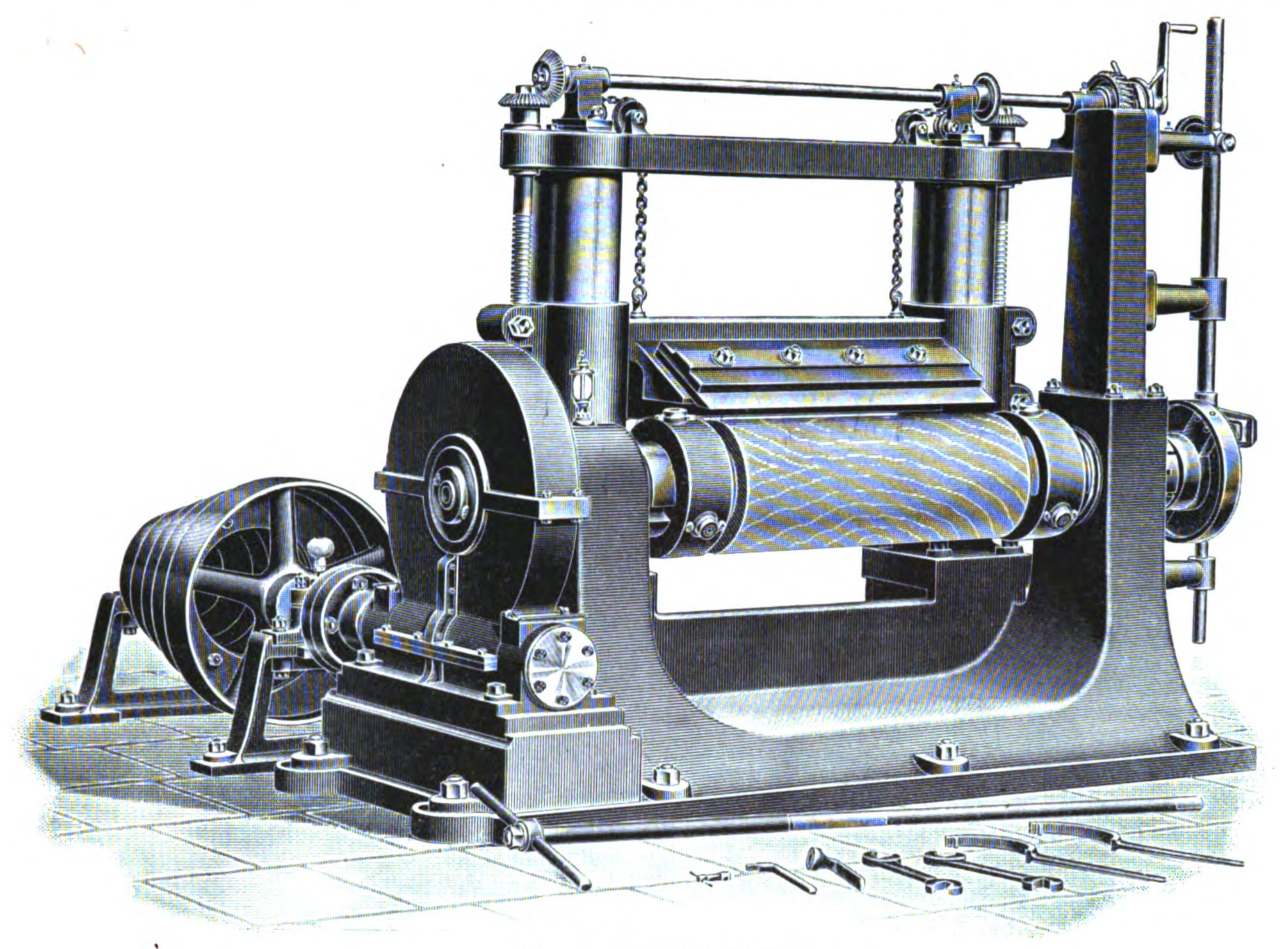


Fig. 3 Rundschneidmaschine.

dabei liniierte oder gestreifte Bandmuster. Die Arbeit an der Maschine vollzieht sich rasch, so daß eine Rundschneidmaschine zur Aufarbeitung der von zwei hydraulischen Pressen gelieferten Blöcke genügt. Die Umdrehungszahl der Antriebsriemenscheibe beträgt 210 in der Minute und ihr Durchmesser 500 mm bei 160 mm Breite der losen und festen Scheibe.

Kraftbedarf ca 6 PS. Ungefähres Gewicht der Maschine 3400 kg. Raumbedarf: Länge 2550 mm, Breite 2100 mm, Höhe 1850 mm.

Die Kettenschaltung bei Zellstoffgeweben. Von Joseph Sponar, k. k. Fachschullehrer. Die Versuche, bandartige Streifen als Kette zu benützen, wie zum Beispiel solche von Papierstoff, verlangten insbesonders bei der Kettenschaltung Neueinrichtungen um den Bedingungen einer möglichst einwandfreien Arbeitsweise zu entsprechen. Während der Fachbildung und während des Ladenanschlages werden bekanntlich die Faden am meisten auf Zug beansprucht und sind diesbezügliche Baueigenarten selbst bei den gebräuchlichsten Materialien vorgesehen. Bei dieser Erzeugung jedoch muß man besonders hierauf Bedacht legen, da die Zellstoffstreifen möglichst wenig Auszerrung erleiden sollen und andererseits elastisch nachzugeben haben, um die Arbeit des Webens (Fachbildung, Ladenanschlag, Verkürzen durch das Einbinden der Faden) und die später notwendige Aufwicklung der Ware mit allen Erfordernissen zu gestatten. Die Proben können am schonendsten bei der Handweberei durchgeführt werden und ist es daher einleuchtend, daß auch auf dieser Seite die ersten Versuche gemacht wurden, welche bei zufriedenstellendem Ergebnisse gewiß in der mechanischen Weberei nach der Eigenart nachgeahmt folgen werden; übrigens ist dies der Werdegang der meisten unserer Erfindungen. Die „Deutsche Patentweberei", G. m. b. H. in Chemnitz (Sachsen), welche namentlich auf diesem Gebiete bahnbrechend wirkt, hat folgenden Ausweg laut ihrem Patente gefunden. Zur Erklärung ist die Figur 1 (Längsansicht mit teilweisem Schnitte) mit den Detailen A und B beigegeben. In dem Stuhlgestelle befindet sich bei O ein drehbarer Rahmen R angebracht, welcher den 2 Walzen W und W_1 als Lagergehäuse dient. Die obere Walze W, aus festem Material, kann sich nur drehen, hingegen die untere Walze W_2, eine Gummiwalze, kann durch Verstellung näher oder weiter gerückt und dadurch beliebigen Andruck des Walzenpaares verursachen. Auf den Spulen B sind die streifen- oder bandförmigen, sagen wir Papierstoffkettfaden, aufgewunden und erstere auf den Wellen a frei drehbar aufgesteckt. Vorteilhafter dürfte es sein, statt Spulen eine Art Vorbäume einzulegen, die längere Abwicklung erlauben; leichte Drehbarkeit wäre nicht schwer durch gute Lagerung zu erreichen. Man führt die mit P bezeichneten Streifen durch das Rietblatt C den Abwickelwalzen W und W_1 zu, leitet sie durch das 2. Rietblatt C_1 zu den Schäften S_1 und S_2 und von diesen durch das Blatt der Hängelade L gegen den Brustbaum BB; die fertige Ware wird auf dem Warenbaum WB aufgewickelt. Die Blätter C und C_1 ersetzen die zweckmäßige Zuleitung. Damit der Rahmen R eine sichere Endstellung hat, ist er durch Gegenzug ständig an eine feste Anschlagschiene D angedrückt. Eine Kette K (Seil oder Schnur) über der Leitrolle r von der Schiene D ausgehend, besorgt durch das Belastungsgewicht G die Arbeit. Wenn nun beim Weben der jeweilige Kettenzug einwirkt, so wird der Drehrahmen R früher nachgeben als die Festigkeit der Zellstoffstreifen ausmacht (nach Belastung) und nach links schwingen. Auf der Welle der Walze W ist der Schalthebel H lose befestigt und wird auch nach außen geschwungen, während sein Endteil mit der Rolle R_1 der Schrägführung F gegenübertritt. Je nachdem das Auswärtsschwingen stattfindet, wird zufolge der Schrägansteigung von F ein Hochheben des Schalthebels H und mithin auch der daran befestigten Sckaltklinke Kl. hervorgerufen, woraus sich ein Verdrehen des Schaltrades S ergibt. Letzteres ist mit der Welle der Walze W fest verbunden und verdreht auch diese. Wie nun das Detail A zeigt, stehen die Walzen W und W_1 durch die Zahnräder 1 und 2 im Eingriffe, wodurch die Bewegung von W auf W_1 übertragen wird und in der Folge ein Stückchen des Papierstoffstreifens zur Lieferung kommt. Das Detail B veranschaulicht die Wirkungsweise der Rückhaltklinkel KR. Die letztgenannte hat einen senkrechten Anschlagstift P_1, der beim starken Auswärtsschwingen von dem Ansatze M zurückgehalten wird und das Schaltrad S freigibt. Der Ansatz M gehört einem Stängelchen V an, das am oberen Ende des Rahmens R

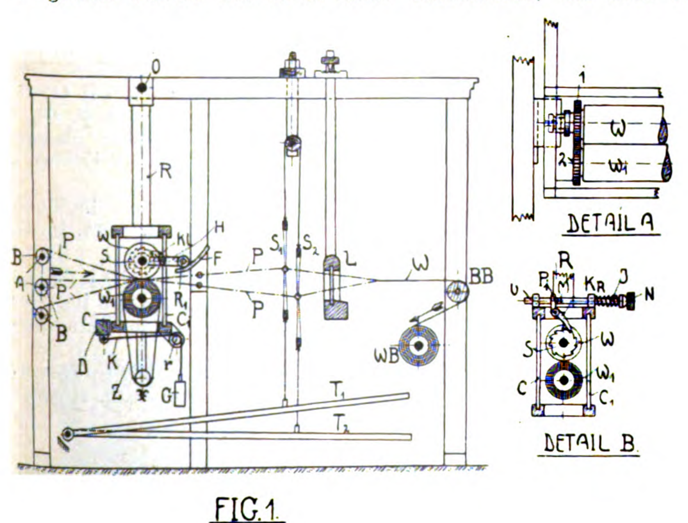


FIG.1.

geführt wird und mittels Feder I und der starren Grenzstelle N wie ein Puffer wirkt. In der Normalstellung fällt die Sperrklinke KR wieder ein. Beim Zurückschwingen werden die Walzen W und W_1 selbsttätig, zufolge des Zuges im Garnmaterial, eine kleine Drehung mitmachen und etwas Streifenband vorschieben. Zum Ausgleichen verschieden starker Papierstoffstreifen benützt man einen Streifen Z (Figur 1), der um W_1 und eine untere Walze X geleitet wird. Nebst den erörterten Vorteilen tritt noch der Umstand hinzu, daß die Walzen W und W_1 den Kettenbaum ersetzen, während die Dichteneinstellung die Blätter C und C_1 zu besorgen haben. Allerdings kommt dies nur bei langsamerer Arbeitsweise in Betracht.

Zellstoffgewebe. Im Anschlusse soll noch eine neue gleichfalls patentlich geschützte Gewebeart erwähnt werden, die von der vorstehenden Firma erzeugt, für Sonderzwecke wie als Betteinlage zu hygienischen Vorkehrungen dienen soll. Gedacht ist hierbei an Reisende usw., die durch Anwendung solcher Schutzhüllen vor Krankheitserregern in Hotels u. dgl. geschützt werden sollen. Das Gewebe besteht aus flachen Papierstreifen, die mit der gleichen Schußart leinwandartig abgebunden sind. Je 2 Bindekettfaden mit 2 Bindeschüssen (beliebiges Material), welche das weitere Gefüge festigen sollen, erhalten bei den Zwischenstellen der Papierstreifen die Verkreuzung in irgend einer Grundbindung. Man läßt nun stellenweise diese Abbindestellen ohne jede Verkreuzung, somit die Bindefaden flott liegen. Die abgebundenen Teile üben bekannter Weise einen gewissen Zug aus, demzufolge die lose liegenden Faden bogenartige Krümmung erhalten und die nicht abgebundenen kleinen Stellen frei geben werden. Schließlich wenn dies auch nicht immer vollständig der Fall sein sollte, so ist doch ein freierer Luftdurchlaß möglich und das ist die Hauptbedingung für die bezeichnete Anwendungsart. Um die Flottungen freier anwenden zu können, benutzt man eine Jacquardmaschine, hat aber dann die Gewähr die freien Stellen beliebig verteilen zu können. Dadurch erzielt man effektvolle Wirkung, die noch durch das tapetenartige Flechtwerk mit eigenem Reiz gehoben wird. Die Billigkeit, das geringe Gewicht und die hygienischen Vorzüge werden diesen speziellen Geweben sicher dauernde Liebhaber verschaffen.

Rechtsstreite.

Prozeß wegen Preß-Bernstein. Der Bernstein findet sich in dem Verbreitungsgebiet eines der Vorzeit angehörenden großen Bernsteinkoniferenwaldes, der sich über den südlichen Teil der Ostsee und das benachbarte Binnenland erstreckt. Der Bernstein, der in die sogenannte „blaue Erde" eingebettet ist, wird fast ausschließlich von dem königlichen Bergwerk Palmnicken bei Königsberg i. Pr. bergmännisch gewonnen. Der preußische Staat besitzt ein sogenanntes Bernsteinregal, das ihm durch das ostpreußische Provinzialrecht und einige alte preußische Gesetze verbrieft ist. Danach hat der preußische Fiskus das alleinige Recht in Ostpreußen nach Bernstein zu graben, ihn aus der See herauszufischen und vom Strande aufzulesen. In Pommern hat der Fiskus die Strandstrecken größtenteils verpachtet, jedoch mit der Verpflichtung, daß die Bernsteinsucher verpflichtet sind, die gesamten von ihnen gefundenen Mengen Bernstein ungeschmälert an ihn abzuliefern. Der Hauptsitz der Kleinbernsteinindustrie ist Danzig, dort waltet die Bernstein-Einkaufsgesellschaft G. m. b. H. Die großen, teuren Bernsteinsorten werden zu Zigarrenspitzen verarbeitet; für diese Fabrikation kommen hauptsächlich Paris und Wien in Betracht. Aus den kleinen, billigen Sorten werden Schmucksachen hergestellt, Perlen, Korallen und Oliven für Ketten, Broschen und dergleichen werden namentlich in Deutschland gefertigt. Seit einer Reihe von Jahren ist ein Verfahren bekannt, das es ermöglicht, aus kleinen Bernsteinstücken große Bernsteinplatten herzustellen, das sogenannte Ambroidverfahren. Die kleinen Stücke werden bei diesem Verfahren durch hydraulischen Druck zu Platten zusammengepreßt. Dadurch tritt eine beträchtliche Werterhöhung ein. Hätte man diese Preßbernsteinfabrikation freigegeben, so würden die Preise für die kleinen Sorten des Rohbernsteins wegen ihrer Verwendbarkeit zur Preßbernsteinfabrikation so gestiegen sein, daß die Bernsteinwarenfabrikation zugrunde gegangen wäre. Andererseits wären die mittleren und größeren Bernsteinsorten wegen ihres Ersatzes durch Ambroid fast unverkäuflich und damit wertlos geworden. Diesen Schwierigkeiten ließ sich nur dadurch begegnen, daß die königlichen Bernsteinwerke die Ambroidfabrikation selbst unternahmen und alles taten, um zu verhindern, daß sich private Ambroidfabriken bilden konnten. Dies suchten die königlichen Bernsteinwerke auf folgende Weise zu erreichen: Sie gaben zunächst Rohbernstein für die Preßbernsteinfabrikation überhaupt nicht mehr ab. Rohbernstein erhielten nur noch die Bernsteinwarenfabrikanten, und zwar ausschließlich zur eigenen Bernsteinwarenfabrikation. Um diese Bernsteinindustrie lebensfähig zu erhalten, wurde bei der Preisbemessung absichtlich die Tatsache außer Betracht gelassen, daß aus den geringwertigen Bernsteinsorten hochwertiger Preßbernstein hergestellt werden konnte. Die Bernsteinwarenfabrikanten erhielten also den Rohbernstein zu einem künstlich niedrig gehaltenen Preise. Bedingung war, daß die Bernsteinwarenfabrikanten den Rohbernstein nur im eigenen Betriebe verarbeiten und ihn unter keinen Umständen in einem noch zur Ambroidfabrikation geeigneten unfertigen Zustande weiter veräußern durften. Deshalb mußten sich die Fabrikanten außerdem noch gewissen Kontrollmaßregeln unterwerfen, besonders genau Buch führen, die Revision ihres Geschäftsbetriebes gestatten und die Bernsteinabfälle, die eine Kontrolle der Verarbeitung ermöglichen, zurückliefern. Nach einiger Zeit stellten aber die königlichen Bernsteinwerke fest, daß fortgesetzt nicht unerhebliche Mengen des von ihnen zur Bernsteinfabrikation gelieferten Rohbernsteins unverarbeitet weiterverkauft und an Ambroidfabriken geliefert wurden. Es ergab sich die Tatsache, daß nicht weniger als acht Preßsteinfabriken mit einer Jahresproduktion von 10000 Kilogramm als Konkurrenten der königlichen Bernsteinwerke florierten, eine in Hof in Bayern, die anderen sieben in Wien. Hierfür gab es keine andere Erklärung, als daß die Bernsteinwarenfabrikanten den ihnen zur Fabrikation von Schmucksachen überlassenen Rohbernstein heimlich an die Ambroidfabriken nach Wien lieferten. Die königlichen Bernsteinwerke suchten, nun zu ermitteln, welche Bezugsquellen diese ausländischen Ambroidfabriken hatten. Der Zufall führte auf die Spur des Kaufmanns Möller in Berlin, der seit Jahren von den königlichen Werken keinen Rohbernstein mehr erhielt, weil er 1904 Regierungswaren nach Wien zur Ambroidfabrikation verkauft hatte. Er konnte also nur auf unrechtmäßigem Wege in den Besitz der von ihm zur Probe versandten Originalsorten gelangt sein. Anfangs des Jahres 1909 wurden bei Möller und seinen auswärtigen Lieferanten Durchsuchungen vorgenommen, und so konnte festgestellt werden, daß Möller einen umfangreichen Zwischenhandel mit Regierungswaren getrieben und die mitangeklagten Bernsteinwarenfabrikanten ihm diesen Zwischenhandel dadurch ermöglicht hatten, daß sie unter Täuschungshandlungen von den königlichen Bernsteinwerken in Königsberg über ihren eigenen Bedarf hinausgehende Mengen Rohbernstein sich zu verschaffen wußten. Durch dieses Verhalten der Bernsteinwarenfabrikanten soll der königlich preußische Fiskus um etwa 1 Million Mark geschädigt worden sein, worüber nun gerichtlich verhandelt wird.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8m. St. 17549. Verfahren zum Beschweren von Seide und anderen Textilfasern. — Dr. Ernst Stern in Berlin — 1. VIII. 12.

12o. C. 22203. Darstellung von Azetaldehyd aus Azetylen. — Consortium für elektrochem. Industrie in Nürnberg. — 27. XII. 12.

12o. R. 36954. Darstellung von Camphen. — Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik in Mannheim. — 16. XII. 12.

39b. P. 28883. Herstellung eines künstlichen Materials aus Holzabfällen (wie Sägespänen, Holzmehl etc.) unter Verwendung von Viskose. — „Portolac" Holzmasse G. m. b. H. in Wien. — 21. V. 12.

39b. R. 34732. Herstellung elastischer Stoffe von der Eigenschaft des Kautschuks. — W. E. Reeser in Amsterdam. — 19. I. 12.

39a. F. 33167. Herstellung fassonnierter Gelatineperlen aus Röhren. — Folien- und Flitterfabrik A.-G. in Hanau a. M. — 10. X. 11.

21c. A. 21403. Herstellung elektrisch isolierender Preßstücke aus Kondensationsprodukten von Phenolen und Aldehyden. — Allgemeine Elektrizitäts-Ges. in Berlin. — 18. XI. 11 (21. X. 10).

Erteilungen:

22i. 257889. Erhöhung der Klebekraft von Harzmischungen. — Gebr. Schubert in Berlin. — 25. I. 12.

38h. 257840. Verziehen von Versandgefäßen, insbes. von Holzfässern für Oele und ölartige Produkte mit Leim. — Carl Wenzelburger in Antwerpen. — 31. XII. 11.

39b. 257813. Verfahren zur Verhinderung des Klebrigwerdens und Verharzens von künstlichem Kautschuk. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 24. III. 11.

39b. 257814. Herstellung einer plastischen Masse aus Quark. L. Erasmus in Riga-Thorensburg. — 26. X. 09.

22g. 258259. Schuhcreme, Bohnerwachs und andere glanzgebende Präparate. — B. Baumeister in Dülmen i. W. — 6. III. 12.

29a. 258068. Gewinnung und Aufarbeitung von Torf in Torffasern. — B. Granville in Newyork. — 19. III. 12.

Gebrauchsmuster.

39a. 539680. Vorrichtung zur Herstellung von Golfbällen und ähnlichen Gegenständen. — The Dunlop Rubber Co. Ltd. und J. V. Worthington in Aston (Birmingham). — 10. X. 12.

39a. 540313. Wärmevorrichtung für Zelluloidröhrenpressen. — J. Hommeltenberg in Herdecke a. d. Ruhr. — 30. XII. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. April 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 7

Einrichtungen zur Herstellung von Gegenständen aus Pressbernstein.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau.

In Nr. 7 der Kunststoffe vom Jahre 1911 bemerkt Dr. Erban am Schlusse seiner Abhandlung über Herstellung und Anwendung von Ambroid und anderen Bernstein-Ersatzmitteln durch Schmelzen, Gießen und Pressen, daß auf dem fraglichen Gebiete vor allen Dingen konstruktive und preßtechnische Anordnungen eine Rolle spielen. Da diese Ansicht völlig zutrifft, soll im folgenden auf die Einrichtungen selbst näher eingegangen werden. Die in den Jahren 1880 und 1881 bekannt gewordenen Einrichtungen von Abbot R. Davis (amerikanische Ptschr. Nr. 234756 und 237497), sowie John Clayton Mewburn (britische Ptschr. 4380 v. J. 1880) bestehen aus einer dreiteiligen Form. Zwei dieser Teile enthalten die Formräume, welche der Gestalt des zu formenden Gegenstandes entsprechen, sie werden von dem dritten ringförmigen Teil umgeben und können in diesem verschoben werden. Dies geschieht mittels einer auf die beiden ersten Formteile wirkenden Presse, nachdem die Form mit überhitztem Dampf auf etwa 200° C. erhitzt wurde; der Preßdruck beträgt 70—280 Atmosphären. In dieser Form werden kleine Bernsteinstücke entweder ohne Vorbehandlung gepreßt, oder sie werden durch Behandlung mit einem Lösungsmittel (Aether oder Schwefelkohlenstoff) bei etwa fünfstündiger Dauer der Einwirkung plastisch gemacht und nach dem Trocknen in die Form gefüllt. Durch Verwendung von Stücken verschiedener Größe und Farbe können mannigfaltige Effekte erzielt werden.

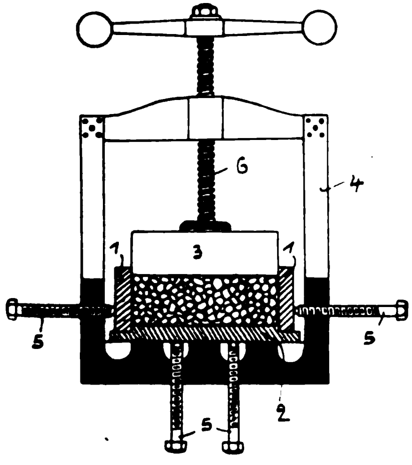


Fig. 1.

Borowsky (D. R. P. Nr. 20942, brit. Pt. Nr. 3621 v. J. 1882) vereinigt Bernsteinstücke nur zu größeren Platten oder Blöcken, aus denen dann die gewünschten Gegenstände hergestellt werden. Er bedient sich hier bei der in Fig. 1 im Vertikalschnitt veranschaulichten Anordnung. Zwei winkelförmige Schienen 1, die sich zu einem rechteckigen Rahmen ergänzen, passen dichtschließend auf eine Bodenplatte 2 und bilden mit ihr einen Kasten, in den ein Stempel 3 genau hineinpaßt. Dieser Kasten wird in einer Presse 4 durch Schrauben 5 festgespannt, innen mit einer Schicht Kitt überzogen und mit Bernsteinstücken gefüllt, die ebenfalls mit Kitt bedeckt werden, so daß der Bernstein von der Luft völlig abgeschlossen ist. Nun umgibt man den Kasten mit brennenden Holzkohlen oder anderem Brennstoff, setzt den Stempel 3 auf und preßt ihn mittels der Schraubenspindel 6 leicht an. Der Formkasten wird ganz allmählich, eventuell unter Verwendung eines Gebläses auf etwa 500° C. erhitzt, was ungefähr $2^1/_2$ Std. dauert, hierauf wird die Spindel 6 gedreht, so daß der Stempel 3 die Bernsteinmasse zusammenpreßt. Nach 30 Minuten wird die Temperatur des Formkastens allmählich erniedrigt, derart, daß die Masse nach 6—8 Stunden erkaltet ist. Während dieser Zeit wird der Preßdruck aufrecht erhalten.

Zweckmäßiger als diese primitive Einrichtung erscheint die von James Karpeles (brit. Ptschr. 688 v. J. 1887), welche aus Fig. 2 ersichtlich ist. In die zylindrische Bohrung eines kräftigen, durch eine Platte 2 abgeschlossenen Blockes 1 paßt ein hohler Preßkolben 3 mit einem Stahlkörper 4, der eine Anzahl von feinen Bohrungen 5 aufweist, die in größere Höhlungen 6 münden. Ueber dem Körper 4 sitzt ein Paßstück 7 aus Kupfer, das sowohl zwischen Block 1 und Körper 4 als auch zwischen letzterem und dem Hohlkolben 3 abdichtet. Der Hohlraum des Kolbens dient als Form und wird unten durch einen Block aus Metall (Kupfer)

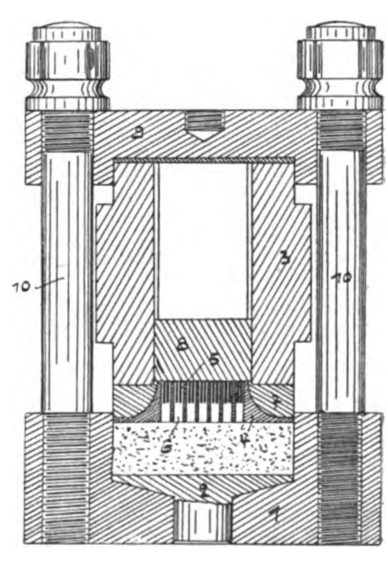


Fig. 2.

lose ausgefüllt. Die Deckplatte 9, die durch Schrauben 10 mit dem Block 1 verbunden ist, besitzt eine Führung für den Kolben 3, die jedoch das Entweichen der Luft aus der Form gestattet. Nach dem Einfüllen von Bernsteinstücken in den Block 1 wird die ganze Einrichtung zusammengesetzt und der Block z. B. durch Gasbrenner auf etwa 300° C. erhitzt. Hierauf wird das Ganze unter eine hydraulische Presse gebracht und Deckplatte 9 und Kolben 3 einem solchen Preßdruck unterworfen, daß der Bernstein durch die Höhlungen 6 und Bohrungen 5 in den Formraum des Kolbens 3 steigt und ihn anfüllt, wobei der Körper 8 hochgetrieben wird. Nun kühlt man die Einrichtung ab, während sie unter Druck steht und entfernt endlich den geformten Bernsteinblock aus dem Kolben 3.

Aehnlich der zuerst erwähnten Einrichtung von Davis und Mewburn ist die von F. Egge (D. R. P. Nr. 66863 und britisches Patent Nr. 1461 v. J. 1891), eine Ausführungsform hiervon zeigt Fig. 3. Die Form,

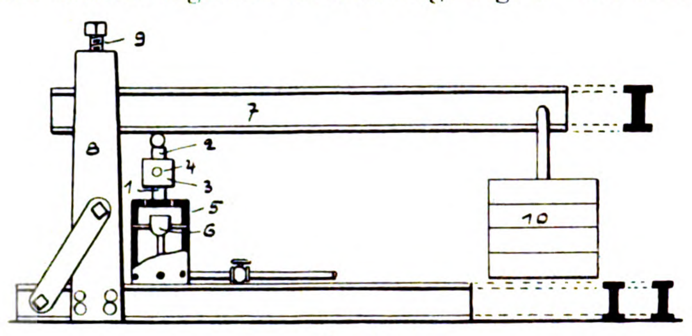


Fig. 3.

welche zur Herstellung fertiger Gebrauchsgegenstände, wie Zigarrenspitzen, Messer- und Stockgriffe dient, besteht aus zwei entsprechend gravierten Platten 1 und 2, welche von einem Rahmen 3 umgeben sind, in dem sie sich verschieben können. Dieser Rahmen besitzt einen durchbohrten Ansatz 4, durch den ein Dorn zur Bildung der Bohrung der Zigarrenspitze hindurchgeführt ist. Die Form ruht mit der Platte 1 auf einem Widerlager 5, das einen Gasbrenner 6 zur Heizung der Form enthält. Gegen die obere Platte 2 wirkt ein langer Hebel 7, der sich mit einem Ende gegen eine im Gestell 8 sitzende Schraube stützt, während das andere Ende ein verschiebbares Belastungsgewicht 10 trägt. Bei dieser Einrichtung können die in die Form gefüllten Bernsteinstückchen stets unter konstantem Druck gehalten werden, da der Druckhebel den Bewegungen der Formplatten folgt; der Bernstein wird natürlich auch unter Druck abgekühlt.

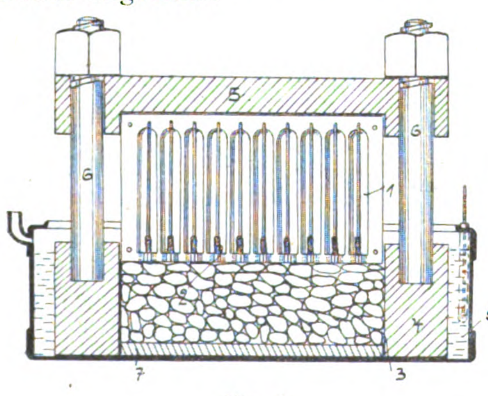


Fig. 4.

Für Massenherstellung bestimmt ist die Anordnung von H. Thürfelder (amerik. Ptschr. Nr. 461721), vgl. Fig. 4. Eine große Anzahl zweiteiliger Formen 1 mit Dornen 2 ist zu einem Block vereinigt, der den Hohlraum 3 eines Preßrahmens 4 dicht ausfüllt und in der Druckplatte 5, die mit dem Rahmen 4 durch Schrauben 6 verbunden ist, geführt wird. Der Block enthält beispielsweise 50 Hohlräume, in welche der Bernstein durch feine, rings um den Fuß des Dornes 2 angeordnete Bohrungen hineinfließen kann. Der Rahmen 4, dessen Hohlraum unten durch eine dichtpassende Platte 7 abgeschlossen ist, befindet sich in einem Heizkasten 8, der mit Oel gefüllt wird. Nach dem Einbringen des Bernsteins in den Hohlraum 3 und Zusammensetzen der ganzen Einrichtung wird das Oel bis auf die Schmelztemperatur des Bernsteins erhitzt und die Form mittels eines Hebelmechanismus in den Rahmen 4 hineingepreßt. Der Bernstein steigt hierbei in den Formen in die Höhe. Sind die Formen gefüllt, dann wird die ganze Einrichtung aus dem Heizkasten entfernt und abgekühlt. Die Bodenplatte 7 ermöglicht eine leichte Reinigung des Preßraumes 3. Die Einrichtung nach der amerikanischen Ptschr. 461722 des gleichen Erfinders, welche in Fig. 5 veranschaulicht ist, weist gegenüber der soeben beschriebenen mancherlei Vorzüge auf. Hier wird der Bernstein in einem Preßzylinder 1, in dem sich Kolben 2 bewegt, durch Dampf im Mantel 3, welcher den Zylinder 1 umgibt, erhitzt. Unten an den Zylinder ist ein Kanal 4 angeschlossen, der mit den Formen 5 in Verbindung ist. Diese Formen sitzen in einem keilförmigen Schlitz eines Ansatzes 6 des Zylinders und können aus diesem seitlich herausgezogen werden. Die Oeffnung des Kanals 4 an den Formen, sowie die Mündung der Formen selbst sind durch je zwei Schieber verschlossen, welche gleichartig durchlocht sind. Ist die Stellung der Schieber derartig, daß die Bohrungen sich decken, so steht der Formhohlraum mit dem Zylinder 1 in Verbindung und der Bernstein kann in die Formen gepreßt werden. Verstellt man nunmehr die Schieber gegeneinander, dann ist sowohl der Kanal 4 als auch die Form verschlossen, so daß man letztere ohne weiteres aus dem Ansatz 6 seitlich herausziehen und abkühlen kann. Nach Einschieben einer neuen Form kann das Pressen demgemäß fortgesetzt werden. Der Zylinder 1 bleibt während des ganzen Arbeitsprozesses gleichmäßig geheizt. Am Boden des Zylinders ist oberhalb des Kanals 4 eine Platte 7 mit feinen Bohrungen vorgesehen, durch die nur geschmolzener Bernstein hindurchtreten kann, während Stücke zurückbleiben.

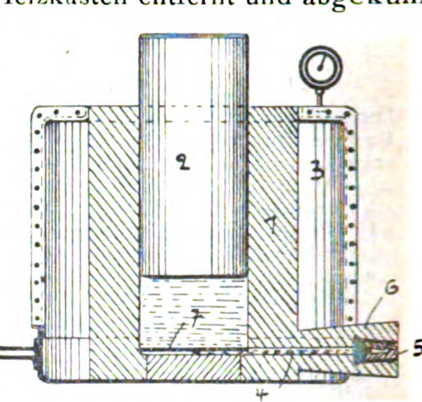


Fig. 5.

Im Gegensatz zu den letzterwähnten Einrichtungen, welche zur Erzeugung im wesentlichen fertiger Spitzen aus Bernsteinstücken dienen, hat Thürfelder in der deutschen Ptschr. 72563 eine Vorrichtung beschrieben, mittels der vorgebohrte zylindrische Stücke aus Bernstein in die endgültige Gestalt gepreßt werden (Fig. 6). Der Formunterteil 1 besitzt eine Führung 2 für die den Dorn 3 tragende Platte 4. Beim Herabdrücken des Oberteils 5, nachdem das Werkstück auf den Dorn geschoben und auf den Unterteil aufgelegt wurde, setzt sich ein Stift 6 auf die Scheibe 4 auf, so daß diese mit dem Oberteil herabbewegt wird, bis sie beim völligen Schließen der Form am Ende der Führung 2 angelangt ist. Hierdurch wird erreicht, daß die Bohrung der Spitze zentrisch verläuft.

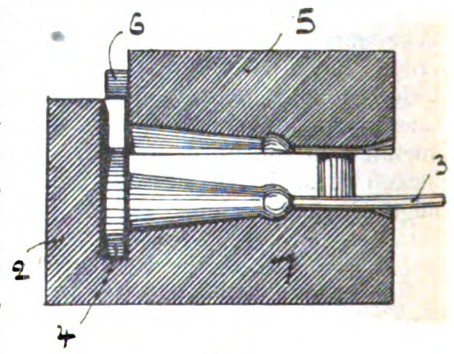


Fig. 6.

Die Vorrichtung von H. Thürfelder und W. Lubenow, welche den Gegenstand des D. R. P. Nr. 81540 bildet, stimmt im wesentlichen mit der in Figur 4 veranschaulichten überein. Auch der Formenaufbau nach D. R. P. Nr. 146431 von E. Simon (vgl. amerikanische Ptschr. 742245 und 750406, österreichische Ptschr. 19784, britische Ptschr. 255 v. J. 1903 und französische Ptschr. 328261) entspricht im allgemeinen demgemäß Fig. 4, nur sind folgende wesentliche Verbesserungen vorhanden. Wie aus Fig. 7 ersichtlich, sind mehrere Formblöcke 1 übereinander auf einer Preßplatte 2 angeordnet, die im Preßkörper 3 abgedichtet ist. Jeder Block besteht aus einem Stück und enthält eine Anzahl kegelförmiger Bohrungen, welche von der unteren bis zur oberen Begrenzungsebene der Blöcke reichen. Diese Bohrungen sind in den einzelnen Blöcken derart vorgesehen, daß von der Platte 2 bis zur Deckplatte 4 durchlaufende Kanäle gebildet werden. Um die Blöcke 1 nach dem Erkalten der eingepreßten Bernsteinmasse voneinander entfernen zu können, sind am unteren Formende Einsatzstücke 5 mit feinen Bohrungen, oder noch besser völlig die Blöcke abdeckende entsprechend durchlochte Messingplatten 6 angebracht. Die entstehenden dünnen Verbindungsstücke brechen bei dem Abheben der Formblöcke ohne weiteres ab, so daß die Preßlinge aus den einteiligen Formen entfernt werden können. Was durch diese Abänderungen erreicht wird, ist in der eingangs erwähnten Abhandlung des Näheren ausgeführt worden, es sind demgemäß Erläuterungen darüber an dieser Stelle nicht erforderlich.

Fig. 7.

Edward Lot Gaylord (D. R. P. Nr. 179098, österr. Ptschr. Nr. 30198, amerik. Ptschr. Nr. 760191 und 760192, brit. Ptschr. Nr. 7967 v. J. 1904 und franz. Ptschr. 342470) stellt im Gegensatz zu E. Simon völlig fertige Gebrauchsgegenstände her und muß demgemäß

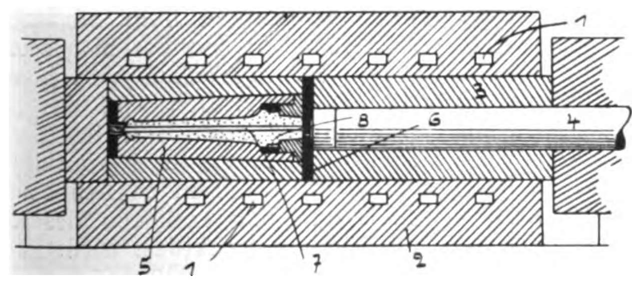


Fig. 8.

mehrteilige Formen benutzen. Die Einrichtung zeigt Figur 8. Ein mit Kanälen 1 versehener zweiteiliger Block 2 nimmt in einer Längsbohrung die Führung 3 für einen Kolben 4 und die mehrteilige Form 5 mit dem an Platte 6 befestigten Dorn 7 auf. Nach Herausziehen des Kolbens 4 wird der zerkleinerte Bernstein in die Führung 3 eingebracht und durch Einleiten eines Heizmittels in die die Führung umgebenben Kanäle 1 auf 160 bis 190° C. erhitzt. Nunmehr preßt man den Bernstein mittels des Kolbens 4 durch feine Oeffnungen in der Platte 6 hindurch in die noch nicht beheizte Form 5, bis diese ausgefüllt ist und erhitzt sodann die Form auf 230 bis 270° C. Während dieser Heizung vereinigen sich die Bernsteinteilchen völlig miteinander, außerdem dehnt der Bernstein sich aus, so daß er sich den feinsten Einzelheiten der Form anschmiegt und entsprechend der Formausbildung eine hochpolierte Oberfläche erhält. In der Form können an verschiedenen Stellen Metalleinlagen, Verstärkungsringe 8 oder dergl. angeordnet sein, welche im fertigen Gegenstande festsitzen. Es gelingt hiermit, Bernsteingegenstände mit goldenen Reifen, Wappenschildern und anderen Verzierungen herzustellen, die zweifellos einen gewissen Kunstwert besitzen. Der Verfasser dieses hat außer anderen Gegenständen beispielsweise Weingläser ähnlich dem in Fig. 9 abgebildeten in den Händen gehabt, welche man ohne weiteres für Glasfabrikate halten konnte, leider fehlte ihnen aber der Klang. Die ganze Arbeitsweise dürfte sich indessen weniger für billige Massenfabrikation als vielmehr für Luxusgegenstände eignen.

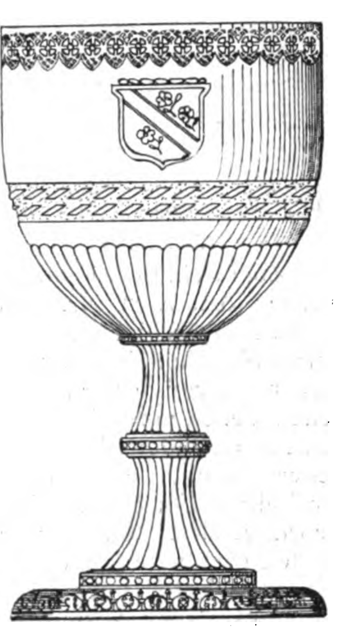


Fig. 9.

Bei den noch in Betracht kommenden Einrichtungen handelt es sich meist um zweiteilige Formen mit verschiedener Anordnung der Formräume. So liegen nach

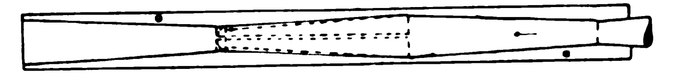


Fig. 10.

deutscher Ptschr. 185840 und österr. Ptschr. 36740 (Fig. 10) die Preßlinge abwechselnd mit ihren dicken uud dünnen Enden aneinander und bilden eine einzige längere Stange. Gemäß der österr. Ptschr. 30477 befinden sich mehrere Formräume übereinander in einem durch radiale Schnitte in keilförmige Stücke 1 (Fig. 11) geteilten Zylinder, der durch einen übergeschobenen

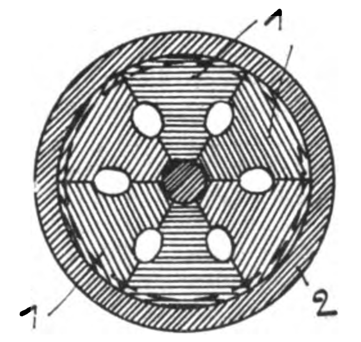


Fig. 11.

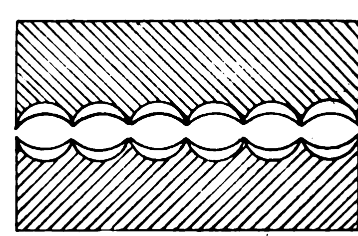


Fig. 12.

Außenzylinder 2 zusammengehalten wird, während R. Lichtblau (schweiz. Pt. Nr. 45173, britische Ptschr. 1942 v. J. 1908 und 21849 v. J. 1908, sowie französische Ptschr. 386662 und 396372) in entsprechenden Formen (Fig. 12) Platten herstellt, welche aus nebeneinanderliegenden, an den Berührungsflächen zusammenhängenden Spitzen bestehen.

Einteilige Formen benutzt H. Schechter (D. R. P. Nr. 204898 und österr. Ptschr. 38529). Diese Formen 1



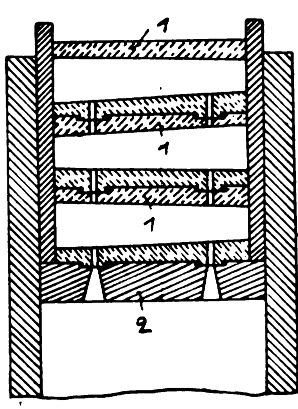


Fig. 13.

(Fig. 13) sind auf einer Platte 2 übereinander angeordnet und stehen durch vertikale Kanäle 3 miteinander in Verbindung. Während gemäß Fig. 7 die Achsen der Preßlinge in Richtung des Preßdruckes liegen, verlaufen sie hier senkrecht dazu. Hierdurch soll eine bessere Verteilung des Materials erreicht und die Anordnung einer größeren Anzahl von Formen ermöglicht werden.

Zum Schluß sei noch die Einrichtung von E. Birkmayer (österr. Pt. Nr. 37506) erwähnt, welche in Fig. 14 in zwei verschiedenen Ausführungsformen im Schnitt veranschaulicht ist. Auf ein zentrales Rohr 1 sind mehrere ringförmige Formkörper 2, 3, 4 aufgeschoben, zwischen denen vorspringende Winkelringe 5 sitzen, welche das Auseinandernehmen des Formenaufbaues erleichtern. Jeder Formkörper 2, 3 enthält in konischen Bohrungen zweiteilige Formen 6, die gleichachsig übereinander angeordnet sind. Die Kerne zur Bildung der Hohlräume in den Preßlingen sind an den Ringen 5, sowie bei der untersten Form noch an einer Bodenplatte 7 befestigt. Im Formkörper 4 sind zylindrische Bohrungen vorgesehen, in denen sich besondere dicht passende Formen 8 verschieben können. Das Rohr 1 ruht auf dem Pressenkörper 9 in einer zylindrischen Aussparung 10. Am Boden dieser befinden sich mehrteilige Formen 11, die durch Kanäle 12 mit der Aussparung 10 und durch Bohrungen 13 mit dem Hohlraum des Rohres 1 in Verbindung stehen. Dieser Raum von quadratischem Querschnitt enthält eine entsprechend gestaltete frei bewegliche Form 14. Nach Einfüllung des Bernsteins in die Aussparung 10 und genügender Erwärmung der ganzen Vorrichtung wird der Formenaufbau mittels der Preßplatte 15 herabgepreßt, der Bernstein füllt die Formen nacheinander, wobei er die Formen 8 bis gegen die Platte 15 verschiebt. Ebenso treibt das durch die Formen 11 hindurch in den Hohlraum des Rohres 1 gelangte Material die Form 14 vor sich her, bis diese ebenfalls an Preßplatte 15 anliegt und mit Masse gefüllt wird. Ob diese Einrichtung sich im Betriebe dauernd bewährt, erscheint zweifelhaft, da für die richtige Funktion das genaue Aufeinanderpassen vieler Einzelteile erforderlich ist.

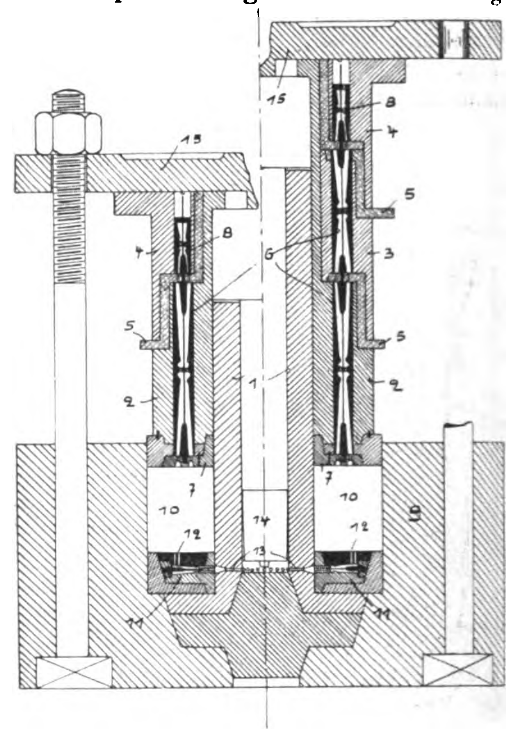


Fig. 14.

Die Entwicklung der Kunstseiden-Industrie im Jahre 1912.

Von Regierungsrat Dr. K. Süvern. (Schluß.)

Von allgemeinen Verfahren, das heißt solchen, die nicht für ein bestimmtes Ausgangsmaterial angegeben sind und zweifellos für verschiedene Spinnlösungen verwendet werden können, ist das schweizerische Patent 56329 von J. C. Hartogs zu erwähnen. Es betrifft die Herstellung von Kunstseide aus Zellulose oder ihren Derivaten oder aus Kasein-, Fibroinlösungen oder dergl. und benützt zum Hindurchführen der aus den Spinndüsen heraustretenden Fäden möglichst schwer mit einander mischbare Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Gewicht, die schichtenweise in demselben Gefäß über einander gelagert sind. Es werden z. B. die austretenden Einzelfäden getrennt durch eine verdünnte Säure so hindurchgeführt, daß eine Berührung der Einzelfäden verhütet wird. Auf der wässerigen Säure schwimmt eine zweite Schicht einer organischen Flüssigkeit wie Benzol, Oel, Toluol oder Phenol, in welcher die Einzelfäden einen dünnen Ueberzug erhalten, der ein Zusammenkleben auch dann verhindert, wenn sie später zu einem stärkeren Faden vereinigt werden. Statt einer auf der Fällflüssigkeit schwimmenden Flüssigkeit kann auch eine schwerere zweite Flüssigkeit verwendet werden, z. B. Nitrobenzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, die Fäden werden dann aus der Fällflüssigkeit zunächst nach unten und dann wieder nach oben geleitet. Endlich können auch eine schwerere und eine leichtere Flüssigkeit verwendet werden. Besonders geeignet soll das Verfahren zum Verspinnen von Viskoselösungen mit verdünnter Schwefelsäure sein. Von demselben Erfinder rührt ein Verfahren zur Herstellung von Kunsthohlfäden mit einem oder mehreren Kernen her. Es sind zwar bereits Versuche gemacht worden zur Herstellung von Kunsthohlfäden mit Kernen, sie haben jedoch nicht zum Erfolge geführt, weil die Innenwand des noch nicht vollkommen geronnenen Hohlfadens am Kern haftete, so daß das Merkmal eines Hohlfadens wieder verloren ging. Damit nun der einmal hergestellte Hohlfaden auch tatsächlich hohl bleibt, auch wenn ein Kern oder mehrere in den Faden gesponnen werden, wird nach dem Hartogs'schen Verfahren sowohl die Innenwand als die Außenwand des Hohlfadens und ebenso auch der Kern mit der Gerinnflüssigkeit während des Spinnens in Berührung gebracht, so daß sich an allen diesen Stellen eine geronnene Schicht bildet und ein Anhaften des Kerns an der Innenwand des Fadens verhindert wird. Ebenso wird, wenn mehrere Kerne hergestellt werden, jeder von diesen mit einer geronnenen, vollkommen fest haftenden Umhüllungsschicht umgeben (D. R.-P. 247418, Kl. 29b, vom 13. Juli 1911). Ein neues Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kunstfäden, einen Zellulose-Phosphorsäureameisensäureester, stellen die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. dadurch her, daß sie Zellulose in natürlicher oder künstlicher Form, z. B. Kunstseidenabfälle, Baumwolle oder Holzzellulose, der Einwirkung von konzentrierter Ameisensäure und konzentrierter Phosphorsäure unterwerfen. In einem Gemisch dieser beiden Säuren geht die Lösung der Zellulose nach einigen Stunden vollständig vor sich, indem die Zellulose gleichsam zerfließt und ähnlich wie Gummiarabicum in Wasser zu einem

Schleim verquillt. Die Lösung kann in üblicher Weise auf Kunstfäden verarbeitet werden (Schweizerisches Patent 56146).

Zahlreicher sind die allgemeinerer Anwendung fähigen Vorrichtungen, die sich auf die Herstellung von Kunstfäden und ähnlichen Produkten beziehen und im verflossenen Jahre bekannt geworden sind. Eine Vorrichtung zum Filtrieren von Zelluloselösungen, die zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden dienen sollen, hat A. Boisson angegeben. Die Vorrichtung, die etwas vor der Spinnöffnung angebracht ist, besteht aus einer zweiteiligen Kammer, die das filtrierende Material — Leinwand, Watte oder Metallgewebe — aufnimmt. Das filtrierende Material wird gestützt durch ein Metallgewebe, das auch selbst als Filter dienen kann (französisches Patent 436555). Eine andere Filtriervorrichtung ist der Rheinischen Kunstseide-Fabrik Akt.-Ges. in Aachen geschützt worden. Bei dieser Einrichtung ist das Wesentliche, daß der oberhalb der auswechselbaren Filterfläche angeordnete Deckel des Filterkastens mit einem Uförmigen Eintrittskanal für das zu filtrierende Gut versehen ist, so daß auch bei seitlicher Anordnung des Zuleitungskanals ein Aufbringen des Gutes auf die Filterfläche von oben möglich ist (D. R.-P. 246780 Kl. 12d vom 14. Februar 1911). Eine einfache Spinndüse für die Herstellung stellt P. Burill in der Weise her, daß er eine gelochte Platte am Ende einer Glasröhre in einer Ausbauchung festlegt oder in der Wandung der Röhre einschmilzt (französisches Patent 442632). Ch.-Fr. Buffard stellt Spinndüsen mit mehreren Oeffnungen dadurch her, daß er in einen Glaskern Metalldrähte von der Dicke der gewünschten Oeffnungen einschmilzt und sie dann durch Säure herauslöst (Französisches Patent 442631). Oder er bringt kapillare Glasröhrchen oder Röhrchen aus anderem widerstandsfähigen Material in einer Form an und verbindet sie durch Zement oder ein anderes beim Erstarren sich ausdehnendes Bindemittel (französisches Patent 442630). Es sind Spinnvorrichtungen für künstliche Seide bekannt, bei denen mehrere Spinndüsen fingerförmig an einem gemeinsamen Zuführungsrohr für die Spinnlösung sitzen. Nach O. Müller in Cöln a. Rh. und Gebr. Franke in Chemnitz hat dies den Nachteil, daß der Druck nicht überall derselbe ist und dadurch ungleichmäßige Fäden entstehen. Dieser Uebelstand wird nun von den genannten Erfindern dadurch behoben, daß das Zuführungsrohr für die Spinnflüssigkeit vor den Spinndüsen eine ballonförmige Erweiterung trägt, an die sich die trichterförmig gestalteten Spinndüsen anschließen (D. R.-P. 250595 Kl. 29a vom 3. September 1910). Eine Spinnmaschine mit mehreren gleichzeitig angetriebenen Spulen ließ sich B. Borzykowski in Charlottenburg patentieren. Bei ihr sind die Spulen Stirn an Stirn nebeneinander und parallel übereinander angeordnet. Hierdurch ist ein wesentlich einfacherer Aufbau der ganzen Spinnmaschine als bisher möglich, da eine einzige Hauptleitung angeordnet werden kann, aus der die Spinnmasse für die auf beiden Seiten des Spinntisches neben- und übereinander angeordneten Spulenreihen gepreßt wird. Der Antrieb sämtlicher über- und nebeneinander angeordneter Spulen kann ferner von einer einzigen Welle aus erfolgen und es kann für sämtliche zweiseitig angeordnete Spulen ein einziges langes Fällbad angewendet werden (D. R.-P. 248349 Kl. 29a vom 16. September 1910). Bei einer von C. R. Linkmeyer in Hirschberg i. Schles. angegebenen Vorrichtung zum gleichzeitigen Spinnen und Zwirnen von Kunstfäden in einem Arbeitsgange befindet sich an dem oberen Ende einer aufrechtstehenden hohlen, in Umdrehung versetzten Spindel die Spinndüse. Oberhalb der Spinndüse, ebenfalls mit ihr verbunden, befindet sich der Behälter, welcher das Fällbad aufnimmt. Behälter und Spinndüse müssen die Drehungen der Spindel mitmachen. Es soll mit der Vorrichtung nur wenig Fällflüssigkeit verbraucht werden, die sich drehenden Teile sollen keiner wesentlichen Abnützung unterliegen und die Bedienung des Behälters für das Fällbad soll leicht sein (D. R.-P. 249002 Kl. 29a vom 17. Juli 1911). Eine Vorrichtung zur Herstellung von Kunstfäden, die wie die bekannten Einrichtungen zur Ausführung des Streckspinnverfahrens mit zwei verschieden, erst stark und dann schwach wirkenden Flüssigkeiten arbeitet, beschreiben H. J. Ping in Manchester und F. W. Schubert in Middleton. Das Neue an dieser Vorrichtung ist, daß immer frische, langsam wirkende Fällflüssigkeit an den Punkt geführt wird, wo die Fäden aus der stark wirkenden Flüssigkeit in die schwach wirkende eintreten (brit. P. 22635 vom Jahre 1911). Weiter ist zu erwähnen eine Vorrichtung von A. Pellerin, bei der eine Lösung von Zellulose unter Druck aus einer großen Anzahl feiner Oeffnungen in einen Strom von Fällflüssigkeit zum Austreten gebracht wird, dessen Geschwindigkeit man im Verhältnis zu dem der Zelluloselösung so einstellt, daß die Fäden in dem Maße ihrer Erzeugung fortgeführt werden. Die Vorrichtung, deren Einzelheiten hier nicht weiter erläutert werden können, soll ermöglichen, billig große Mengen von Fäden herzustellen, die versponnen werden sollen (französisches Patent 442022). Eine neue Art der Fadenbildung endlich hat R. Mewes in Berlin angegeben. Die zur Fadenbildung bestimmte plastische Masse wird durch Oeffnungen gespritzt, die von sich gegenüberliegenden Rillen eines oder mehrerer Walzenpaare gebildet sind und werden gleichzeitig zu Fäden gewalzt, die dann in bekannter Weise aufgehaspelt und weiterverarbeitet werden (D. R.-P. 252841 Kl. 29a vom 20. Oktober 1910).

Auch an Vorrichtungen zum Spulen, Zwirnen und Haspeln von Kunstfäden sind verschiedene Neuerungen angebracht worden. Eine an den Enden stärkere Bewicklung der Spulen als in der Mitte erreichen O. Müller in Cöln a. Rh. und Gebr. Franke in Chemnitz dadurch, daß sie durch einen eigenartig geformten Exzenter die Spulen schneller laufen lassen, wenn der Faden auf den Enden aufläuft, als wenn die Mitte der Spulen bewickelt wird (britisches Patent 4078 vom Jahre 1911). Ein weiteres Patent derselben Erfinder bezieht sich auf die Anordnung der Spulenträger an Spinnmaschinen für künstliche Seide. Die Spulenträger sitzen bei dem britischen Patent 2222 vom Jahre 1912 beweglich auf Zapfen und werden durch Federn in ihrer Lage festgehalten. Durch Schwenken können sie außer Eingriff mit dem sie antreibenden Zahnrad gebracht werden, wenn sie ausgewechselt werden sollen. Dr. E. Elsässer führt in seinem D. R.-P. 244375 Kl. 29a vom 19. November 1910 aus, daß bei den üblichen Spinneinrichtungen der bei Beginn des Spinnens oder bei Fadenbruch aufgelegte Fadenanfang leicht wieder von der Spule abgleitet. Er will diesen Uebelstand dadurch beseitigen, daß er die Fäden mehrerer nebeneinanderliegender Spinnvorrichtungen auf einen gemeinsamen, zweckmäßig zusammenklappbaren, in die Fäll- oder Behandlungsflüssigkeit eintauchenden Haspel nebeneinander in Kreuzwicklung auflaufen läßt. Bei einem solchen großen gemeinsamen Haspel kann man die Anfänge sämtlicher Fäden der nebeneinander angeordneten Spinndüsen mit einemmal auf die Mitte des Haspels auflegen, wo sie wegen ihrer großen Masse festhaften.

Die Verteilung der Fäden auf die einzelnen Stellen des Haspels, wo sie sich aufwickeln sollen, erfolgt dann selbsttätig durch den Zug und die Kreuzbewicklung des Haspels.

Sehen wir nun, was im vergangenen Jahre an neuen Produkten der Kunstseidenindustrie aufgetreten ist. Bisher stellte man künstliche Seide lediglich in Form von Fäden her, die fertig waren, um direkt in der Weberei benützt werden zu können. Solche Fäden mußten sehr widerstandsfähig und regelmäßig sein, sie mußten aus reinen, luftfreien Lösungen hergestellt werden, entweder einer nach dem andern oder immer nur eine kleine Menge Fäden auf einmal. Das erhöhte natürlich den Preis des Produktes. Nach einem von A. Pellerin in Neuilly s. S. angegebenen Verfahren werden nun Kunstfäden in Form eines Fadengewirres in der Weise hergestellt, daß man eine Zellulosexanthogenalösung durch einen filtrierenden Körper hindurchgehen läßt, der eine große Zahl von Oeffnungen besitzt, z. B. durch ein Gewebe. Nach dem Hindurchgehen durch das Gewebe gelangt das Xanthogenat in ein saures Fällbad, z. B. Schwefelsäure von 20° B. und wird dadurch in Form eines Fadengewirres ausgeschieden. Die Fäden sind sehr dünn und liegen ohne jede Ordnung durcheinander. Da es nicht darauf ankommt, ob die Fäden regelmäßig und kontinuierlich sind, können ungereinigte, unfiltrierte und noch Luft enthaltende Lösungen verarbeitet werden, es braucht ferner nicht darauf geachtet zu werden, ob sich einige der Oeffnungen, durch die die Fäden gehen, verstopfen, und es braucht auch bei dem Auffangen der Fäden keine Vorsicht beobachtet zu werden. Das Verfahren arbeitet daher sehr billig. Wenn die Fäden, die Wolle und Baumwolle in vielen Verwendungsgebieten ersetzen oder diesen Fasern beigegeben werden können, später für den Spinnprozeß verwendet werden sollen, so wird das Fadengewirr gekratzt und dann die Fäden gesponnen, wie dies bei den gewöhnlichen Textilwaren der Fall ist (österreichisches Patent 55 749). „Neue Schappeseide" ist nach der Leipziger Färberzeitung 62. Jahrgang, Nr. 4, Seite 37 eine neue Form der künstlichen Seide, welche den Seidenabfall oder die Schappeseide nachahmen soll. Sie ist in England unlängst auf den Markt gebracht worden und hat das Interesse einer großen Manchester Firma erregt. Bei dem zur Herstellung dieses Produktes dienenden Verfahren werden kürzere Fasern oder Fädchen von gleichmäßiger Länge, geeignet zum Umformen in Kammzug und die weiteren Vorgespinste und Gespinste, geschaffen statt der bisher bekannten, endlos langen Kunstseidefäden. Die Fädchen oder Fasern können viel feiner erzeugt werden als diejenigen, welche dem Doublieren und Haspeln zu widerstehen haben, und aus diesem Grunde befinden sich mehr Einzelfasern in Garn von einem gegebenen Querschnitt. Das Produkt wird für die Velvet-Industrie hergestellt, für welche die bisher erzeugte Form der künstlichen Seide sich nicht als geeignet erwiesen hat. Es sind bei dem neuen Garn eine sehr große Menge Faserenden mehr in dem geschnittenen Flor des Gewebes und es werden gute Zeugnisse über die gleichförmige Art und Weise gegeben, in welcher das neue Produkt den Farbstoff aufnimmt. Diese Angaben lassen schließen, daß es sich um Produkte handelt, die nach Verfahren erhalten sind, wie sie P. Girard durch das französische Patent 438 131 und P. Vindrier durch das französische Patent 442 015 geschützt sind. Girard führt aus, daß man bei der bisherigen Herstellung künstlicher Seide fortlaufende Fäden erzeugt hat, die durch Zwirnung vereinigt wurden und sich möglichst der natürlichen Seide nähern sollten. Man hat ferner Kunstseidenabfälle wie Schappen oder Bouretteseiden behandelt, um daraus verwebbare Fäden zu gewinnen. Bei diesen bekannten Verfahren sind mehrere Arbeitsgänge sowohl beim Zwirnen als beim Kämmen erforderlich, damit die Fäden die parallele Lage erhalten, die erforderlich ist, wenn man die Fäden in der bei Schappe üblichen Weise behandeln will. Girard bezweckt nun, Gespinste herzustellen, welche die übliche Stärke von Seidengespinsten von 1—4 Deniers oder von Baumwollgespinsten von $1^1/_2$—4 Deniers nicht überschreiten und die ohne Kämmen den Zwirnvorrichtungen zugeführt werden können. Er läßt künstliche Fäden beliebiger Herkunft nach dem Heraustreten aus den Spinndüsen oder den Fällbädern in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen und Spulen oder Haspel von je nach der gewünschten Länge der Fadenlagen veränderlichem Umfange auflaufen. Hält er die Menge der aufgewickelten Fäden für genügend, so zerschneidet er die Fadenlage an einer oder mehreren Stellen der Spule oder des Haspels. Er hat dann eine Lage gleicher oder paralleler Fäden, die so lang ist wie die ganze oder teilweise lineare Abwicklung der Spule oder des Haspels und so breit wie die Höhe des Zylinders, den sie vorher bildete. Da die Fäden unter sich parallel sind, können sie ohne Kämmen zu der Zwirnvorrichtung gegeben werden, wo sie wie Baumwolldochte oder Bourette behandelt werden. Erwähnt sei noch, daß eine Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens in der französischen Zusatzpatentschrift 15 399 beschrieben ist. Vindrier schildert die Herstellung der parallelen Fadenlagen in derselben Weise, er hebt noch hervor, daß die Fäden von einem Ende zum andern denselben Durchmesser haben, der nach Belieben eingestellt werden kann und bestimmt wird durch die Viskosität der Lösung, die Weite der Spinnöffnung, den beim Spinnen innegehaltenen Druck und den auf die Fäden durch die Abzugswalze ausgeübten Zug. Besonders macht er auf die Feinheit der so erzeugten Fäden aufmerksam, sie soll so sein, wie sie bei den üblichen Verfahren nicht erzielt werden kann. Denn die bisher gesponnenen Fäden müssen, um behandelt werden zu können, eine gewisse Widerstandsfähigkeit haben und können nicht unter 4—5 Deniers hergestellt werden, die Produkte des vorliegenden Verfahrens mit 1—2 Deniers. Diese Feinheit der Fäden ist besonders wertvoll für die Herstellung von Velour, Plüsch usw., für die Kunstseide mit 4 und mehr Deniers nicht zu verwenden ist. Künstliche Borsten stellt B. Borzykowski dadurch her, daß er Lösungen von z. B. Acetylzellulose und Gelatine durch Oeffnungen in warme Räume preßt, die Fällflüssigkeiten enthalten. Oder er löst Zellulose in Säure auf und fällt, löst wieder und fällt die durch Pressen in Düsenform gebrachten Gebilde. Nach Angabe des Erfinders (schweizerische Patentschrift 56 107) sind diese Borsten in bezug auf ihr Aussehen und ihr Verhalten bei der Verarbeitung und beim Gebrauch kaum von Tierborsten zu unterscheiden. Dabei sind sie billiger und von schöner weißer Farbe. Einen als Haarersatz verwendbaren Faden stellt die Société Suisse de la Viscose in Paris in der Weise her, daß in einer eigenartig geformten Düse ein Faden von z. B. Baumwolle mit einem Ueberzug aus Zellulose versehen wird. Der Faden wird unter Spannung durch die Düse geführt und es wird vermieden, daß er, nachdem er den Ueberzug erhalten hat, durch Abstreifen ungleichmäßig wird (schweizerisches Patent 55 411). Eine Nachahmung von Stroh oder anderen in der Putzindustrie verwendeten Stoffen stellt J. E. Brandenberger dadurch her, daß er eine Zelluloselösung in Bandform fällt und das Band nach dem Fixieren und Trocknen gaufriert oder in anderer Weise verziert. Das Band wird dann in Streifen von der gewünschten Breite zer-

schnitten und beliebig gefärbt und appretiert. Oder es wird für denselben Zweck durchbrochenes oder nicht durchbrochenes Gewebe auf beiden Seiten unter Zuhilfenahme von Klebstoff mit einer feinen Lage von Zellulose überzogen (französische Patente 436 186 und 436 187). Derselbe Erfinder stellt nach dem französischen Patente 447 628 Nachahmungen von Federn aus Blättern aus Viskose her. Der Umriß der Feder wird aus dem Blatte ausgeschnitten, in der Mitte bleibt ein Streifen stehen, der den Federkiel darstellen soll und durch Einschneiden vom Rande her bildet man die Fahnen. Einen künstlerischen Grègefaden erhält endlich B. Loewe in Paris dadurch, daß er an einen Naturseidefaden mehrere Kunstseidefäden anlaufen läßt, die aus seitlichen Abzweigungen des Spinnrohres austreten, welches der Naturseidefaden durchläuft (D. R.-P. 252 059 Kl. 29a vom 28. April 1911).

Klebstoffe und Bindemittel
(ausser Leim, Gelatine, Dextrin und Kitten.)

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Kausch-Berlin. (Schluß.)

Weiterhin wird aus den Sulfit-Zellstoffablaugungen ein „Dextron" genannter Klebstoff dadurch gewonden, daß man der heißen auf ein spez. Gewicht von 1,315 bei 85° C eingedampften Lauge ein oder mehrere Salze Aluminiumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, Chlornatrium, Chlorkalium) unter stetem Umrühren zusetzt, worauf sich das Dextron oben auf der Oberfläche abscheidet. (R. R.-Patent Nr. 81 643, Carl Daniel Eckmann in London, britisches Patent Nr. 2036/1893, amerikanisches Patent Nr. 550712, französisches Patent Nr. 235 927, schwedisches Patent Nr. 5923, ungarisches Patent Nr. 123, italienisches Patent Nr. 35 773/162, österreichisches Patent Nr. 44/569, kanadisches Patent Nr. 46 492, norwegisches Patent Nr. 3820). Um die verwendeten Salze wieder zu erhalten, braucht man der vom Dextron befreiten Lauge nur Gelatine oder Leim zuzusetzen. Carl Daniel Eckmann in London, britisches Patent Nr. 20036/1893.

Die Dunkelfärbung der Dextrone soll weiter nach Eckmann dadurch vermieden werden, daß man der Sulfitlauge Zinkkarbonat oder -oxyd zusetzt oder in ihr bildet und die Lauge alsdann nach Absitzenlassen und Abfiltrieren des Niederschlags eindampft (D. R.-Patent Nr. 109951, österreichisches Patent Nr. 3229, britisches Patent Nr. 189/1899, amerikanisches Patent Nr. 640 186).

Sulfitlauge führt Jacob Shotwell Robeson in Camden (New Jersey) dadurch in ein gutes Klebmittel über, daß er sie neutralisiert (mittels Kalk) und dann konzentriert oder im Vacuum eindampft (britisches Patent Nr. 22887/1906).

Frederick H. Patsch in Richmond (Virginia) mischt der Sulfitablauge ein Gemisch von Oel und Harz bei (amerikanisches Patent Nr. 809 739).

Bei der Herstellung von Zellulose abfallende Zelulosenlauge, die neben Gips und anderen mineralischen Bestandteilen einen erheblichen Prozentsatz an wasserlöslichem Pflanzenleim, vegetabilischen Albumin und Gummi enthält, wird nach dem Vorschlage von J. Saxl und L. Oberländer in Wien zwecks Herstellung eines wasserbeständigen Klebmittels mit einer Proteinlösung (Glutin, Chondrin, Blut, Leim, Albumin, Kasein, Fibrin) und einer Lösung eines sauer reagierenden Salzes (Alaun, Ferrosulfat) behandelt (D. R.-Patent Nr. 63042).

Ferner wird Sulfitablauge der Zellstoffgewinnung dadurch auf ein Kleb- und Verdickungsmittel verarbeitet, daß man sie von schwefliger Säure und deren Salzen befreit, worauf man die Lösung mit Chlorat eventuell unter Druck so lange kocht, bis die darin befindliche Gerbsäure in Gallussäure und Zucker übergeführt und die färbenden und riechenden Stoffe zerstört sind, worauf man die Flüssigkeit mit Proteinsubstanzen und Gallert bildenden Stoffen in jedem Verhältnis mischen und konzentrieren kann (D. R.-Patent Nr. 149 461, Dr. B. Alexander Katz in Görlitz, Arthur Schweinburg in Prag, österreichisches Patent Nr. 14 423, Anton Nettl in Prag, österreichisches Patent Nr. 757 337).

Weiterhin empfahl Max Elb, G. m. b. H., in Dresden-Löbtau mit Aldehyden versetzte Sulfitzelluloseablauge beim Brikettieren von Holzkohlen, Steinkohlen, Torf, Lignit usw. als Bindemittel (D. R.-Patent Nr. 173 686, österreichisches Patent Nr. 23 046). Der Aldehydgehalt der eingedickten Lauge soll die Bindekraft wesentlich erhöhen.

Sulfitablauge der Zellstoffabrikation vereinigt ferner Jacob S. Robeson in Camden (New Jersey) mit Holzteer oder -pech zu einem Klebstoffeigenschaften aufweisenden Produkt (amerikanisches Patent Nr. 851 381). In gleicher Weise stellte er aus der genannten Ablauge und einem stärkehaltigen Material und Melasse oder an Eiweißstoffen reichen Mehlen oder endlich einem löslichen Eiweiß Klebstoffe her, (amerikanische Patente Nr. 851 378, 851 379 und 851 380). Aelteren Datums ist die Erfindung Robesons (mit Kalkmilch) neutralisierte Sulfitablauge einzudampfen (amerikanisches Patent Nr. 833 634).

Die Wetterbeständigkeit der mit Sulfitzellstoffablaugen als Bindemittel hergestellten Briketts (aus Kohlen, Feinerzen, Gichtstaub und dergl.) wird nach der Erfindung der Gewerkschaft Pionier in Walsum a. Rh. dadurch erhöht, daß man den Sulfitablaugen vor, während oder nach dem Mischen mit dem Brikettiergut Chromverbindungen, (Chromsäure, Chromat, Bichromat) zusetzt (österreichisches Patent Nr. 51 961).

Zum Dichten von Behältern für Petroleum, Oel, Tran, Benzin und dergl. soll ferner das Klebmittel dienen, das man nach R. Jürgensen in Wollau (Steyermark), F. Nieß in Straßburg-Neudorf und G. Gümbel in Straßburg i. E. durch Mischen von auf 250° Bé eingedampfte Zellstoffablaugen mit hydraulischem Kalk oder Zement oder einer anderen alkalischen Erde und Leim oder einem Eiweißstoff erhält (D. R.-Patent Nr. 73718).

Auf ein Bindemittel für Briketts arbeitet Dr. E. Trainer in Wolfach (D. R.-Patent Nr. 161 675), ferner dadurch hin, daß er den Sulfitzellstoffablaugen das Wasser so weit entzieht, bis eine pulverförmige Masse entsteht.

Auf elektrolytischem Wege endlich will Trainer ein stark klebendes und die unangenehmen Eigenschaften des Ausgangsstoffes nicht in so erheblichem Maße aufweisendes Klebmittel aus Sulfitzellstoffablauge erzielen (D. R.-Patent Nr. 239 675). Zu diesem Zwecke behandelt er die Lauge in einem mit Diaphragma versehenen elektrolytischem Bade abwechselnd an der Anode und Kathode.

8. Aus Kautschuk und Guttapercha hergestellte Klebstoffe.

Zum Aufkleben von Lederschutzreifen auf Gummireifen soll sich eine mit pulverförmigem Trioxymethylen versetzte Kautschuklösung eignen (Gesellschaft Le Peu-Cuir Samson Allemand in Paris, D.-Patent Nr. 170 933, österreichisches Patent Nr. 28 893).

Um Gegenstände aus Kautschuk, Leder, Gewebe, Holz, Eisen und dergl. zu leimen, verwendet man nach der Angabe der französischen Patentschrift Nr. 331 559 eine Kautschuklösung, die man auf die vorher aufgerauhten Flächen der Gegenstände aufbringt und nach dem Zusammenfügen (kalt) vulkanisiert (W. M. Kimberlin).

Eine Kautschuk-Kohlenwasserstofflösung empfahl ferner Henry Greenwell in Liverpool als Klebstoff für Briefumschläge (britisches Patent Nr. 14 448/1900).

Unentzündbar ist die Klebstoffeigenschaften aufweisende Lösung von Kautschuk in Kohlenstofftetrachlorid, Dichlormetham, Trichloräthan, Tetrachloräthan oder Trichlorbenzol (Isidor Frankenburg, Limited, Ralph Joseph Frankenburg und Frederick Henry Betteridge in Salford, britisches Patent Nr. 17 156/1903).

Unentzündbar ist auch der in der Federn- und Kautschukindustrie verwendbare Klebstoff von H. Pichon und Th. Truchelut, der aus Benzin, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Kautschuk und einer alkoholischen Kopal- oder Gummilacklösung besteht (französisches Patent Nr. 394 477).

Aus einer Asphalt- und Kautschuklösung gewinnt Ch. A. Carles de Caudemberg ein Bindemittel, das nach der Vereinigung der damit zu verbindenden Teile eines Körpers mit einer Schwefelchlorür-Schwefelkohlenstofflösung kalt vulkanisiert wird (französisches Patent Nr. 354 801).

Zum Dichten von Konservenbüchsen empfahl J. Chr. Taliaferro eine halbflüssige Masse aus Kautschuk, einer Harzsubstanz, Paraffin und evtl. Asbest (französisches Patent Nr. 419 914).

Mischt man Kautschuk, Wachs und Harz, löst dieses Gemissch in einem dem getrockneten Endprodukt keinen Geruch verleihenden Lösungsmittel (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff) und setzt man zu der Lösung Schwefelantimon, so erhält man nach dem Trocknen einen fest an Metall haftenden Klebstoff (G. Guelpa di Luigi, Turin, schweizerisches Patent Nr. 41 598).

Aus Guttapercha, Schwefelkohlenstoff und Methyläther besteht das Klebmittel der britischen Patentschrift Nr. 16 673/1889 (James Saunders und Edward Kerry & Edward Campbell Kerry in Highgate.

Guttapercha, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Terpentin sind die Bestandteile des Leder- oder Kutschukbindemittels von Karl Krenar und Franz Zwicker in Karolinenthal bei Prag (britisches Patent Nr. 2197/1890).

Durch Lösen von Guttapercha oder dergl. in Schwefelkohlenstoff und Aether und Kochen des Gemisches erhält C. A. Person ein Bindemittel für Leder und dergl. (französisches Patent Nr. 327 638).

Guttapercha löst sich in Methyläther und Schwefelkohlenstoff zu einem Lederklebmittel (Herbert Edward Dancer in London, britisches Patent Nr. 7317/1903).

Guttapercha, Harz und Wachs von hohem Schmelzpunkt (Carnaubawachs) mischte Robert L. Johnstone in Glenridge (New Jersey) und erhielt auf diese Weise ein als Kleb- oder Isoliermittel geeignetes Produkt (amerikanisches Patent Nr. 832 610).

Aus anderen Harzen, Asphalt und dergl. hergestellte Klebstoffe.

Zum Leimen von Papier fällt man Harzseife oder tierischen Leim mittels Gerbsäure in dem Faserbrei nach der Erfindung Ad. Leonhardts in Oedekoven bei Bonn (D. R.-Patent Nr. 34 420). Dadurch erhält man Papier, das leicht wieder in Fasern aufgelöst werden kann und sehr fest ist.

Wasserfest ist das Klebmittel, das George Rothel in Kensal Green aus Harz, Leim, Guttapercha, Kautschuk, Holzasche, Mennige, Schwefelkohlenstoff und Zinkoxyd herstellte (britisches Patent Nr. 556/1890).

John Jeyes in Stratford mischte eine gekochte alkalische Harzlösung mit Dextrin und eventuell Holzgeist oder Terpentin, Benzin oder Petroleum und gewann so ein für verschiedene Zwecke geeignetes (insekticides) Klebmittel (britisches Patent Nr. 853/1890).

Der Marineleim von Christian Albert Jensen in Chancery Lane besteht aus einem Gemisch von Kreide, gepulvertem Kalk, Harz und Leinöl oder dergl., das durch Erhitzen geschmolzen wird (britisches Patent Nr. 18 443/1892).

Als Kleb- und Isolierungsmittel zum Verlegen von Linoleum soll sich besonders die Masse eignen, die nach Vorschrift des D. R.-Patents Nr. 140 198 (H. Jäger in Meissen) aus durch Zusatz eines Schweröles etwas verdünntem und durch Zusatz von Harzen oder Harzersatzstoffen klebkräftiger gemachtem Teerasphalt besteht.

Durch Mischen der Lösungen von Mastix (en larmes) in Alkohol, Kolophonium, Sandarak und Dammargummi in Alkohol und Gelatine, Glyzerin und Borax in Wasser erzielt A. Gaseon eine in der Wärme zu verwendende Klebpaste (französisches Patent Nr. 353 770).

Ferner besteht der Klebstift von W. Ebhardt in Wien (österreichisches Patent Nr. 43 575, britisches Patent Nr. 3905/1910) aus einem Gemisch von Gummi, Zitronensäure, Chlorkalzium und Kaliumchromat. Dieses Gemisch wird mit Alkohol versetzt, in Stangenform gepreßt und getrocknet.

Mischt man russischen Talg mit Harz in annähernd gleichen Mengen unter Schmelzen, so entsteht nach Harold Russel in Liverpool ein gutes Klebemittel (britisches Patent Nr. 8368/1904).

Zum Leimen von Papier und Karton soll man mit Vorteil eine Lösung aus Harzseife, Lein, Aluminiumsulfat und Wasser verwenden. Auch kann man eine Harzseifen-Gelatinelösung zu dem genannten Zwecke verwenden und dann ein Fällmittel (Tannin, Alaun usw.) auf die erstere einwirken lassen (M. F. Dobler, französisches Patent Nr. 328 178 und Zusatzpatent Nr. 2686).

Feuersicher und in getrocknetem Zustande unlöslich ist der Klebstoff aus Harz, Schwefelkohlenstoff, Zellulose und Alkalilauge nach der Erfindung von M. Bonnet (französisches Patent Nr. 365 285).

Die Herstellung einer Herzmilch für Papierleimzwecke gelingt nach Jules Barat in Paris durch Hindurchpressen eines Gemisches von Harzseife und Wasser durch ein Ventil und Expandierenlassen des Gemisches in einem Behälter (britisches Patent Nr. 29 553/1910).

Aus einem Gemisch eines vegetabilischen Gummis mit Wasserglas gelang es George Kelly in Hinsdale (Illinois) einen flüssigen Leim zu erzeugen (amerikanisches Patent Nr. 830 329).

Als Bindemittel für Sand oder Farben empfiehlt John W. Kelly in Chicago (amerikanisches Patent Nr. 1 003 139) ein Gemisch einer Harzsubstanz, mit einem Kohlenwasserstoff (-öl), Chlorkalzium, Salzsäure und chinesischem Holzöl.

Zum Befestigen von Linoleum wird von F. Suter in Berlin das Klebmittel empfohlen, das nach Patent Nr. 155 046 (österreichisches Patent Nr. 20 696, französisches Patent Nr. 344 820, amerikanisches Patent Nr. 774 286) durch Mischen von Melasse, dem Asphaltdestillat Primol der Firma Straßenbau-Gesellschaft Zoeller, Wolfers, Droege zu Berlin), Harzen und Alkohol gewonnen wird.

Sodann erhält man nach dem Verfahren des französischen Patents Nr. 363 589 (Prosper Stevens) durch Lösen von Asphalt, Bitumen oder einer kautschukhaltigen Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel (Benzin, Naphtha) ein in der Kälte brauchbares Klebemittel.

Ein Gemisch von Zinkweiß, Leinöl, Firnis, Wachs, Asphalt und Terpentin ergibt ein beim Druck auf Metallblättern verwendbares Bindemittel (Max Hinzelmann in München).

9. Aus Nitrozellulose und Zelluloid hergestellte Klebstoffe.

Einen gegen Feuchtigkeit widerstandsfähigen Leim für Leder erhält man nach F. Rampichini in Rom, wenn man Nitrozellulose in einem wenigstens teilweise Azeton enthaltenden Lösungsmittel (Methylalkohol, Essigäther, Benzol, Nitrobenzol, Eisessig) löst (schweizerisches Patent Nr. 52 717, französisches Patent Nr. 415 945, britisches Patent Nr. 14 586/1910). Nach Vorschrift des letztgenannten Patentes kann man auch die Nitrozellulose gemischt mit Kampher, mit Azeton oder einem anderen mit Azeton gemischten Lösungsmittel behandeln.

Für faserige und poröse Stoffe soll ferner der Klebstoff in erster Linie Verwendung finden, der von Rampichini durch Mischen einer Zelluloid-Azetonlösung mit einem Extrakt, der durch längeres Digerieren von Gummilack (Schellack) mit Azeton gewonnen wurde (D. R.-Patent Nr. 253 984, britisches Patent Nr. 4253/1911).

Ferner vereinigen Ch. J. Dorange und C. Toussaint Schießbaumwolle, ein Harz (Sandarak, Kopal, Elemi, Kolophonium usw.) und ein Lösungsmittel für beide (Aether, Alkohol, Amylazetat, Petrolaether, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin usw.) zu einer in der Kautschukindustrie und dergleichen verwendbaren Lösung.

Zelluloid gelöst in Amylazetat soll nach Samuel Hobday in Birmingham ein Klebemittel für Zelluloid darstellen (britisches Patent Nr. 10 110/1904).

Azeton, Zelluloid und Naphthalin sowie eventuell ein Alkohol und Aether bilden die Bestandteile einer Lösung, die nach V. F. Lesage (französisches Patent Nr. 399 369 und Zusatzpatent Nr. 12 121) mit Lösungen von Paragummi in Benzin, Guttapercha in Aether und Terpentinöl zu einem Klebmittel vereinigt werden.

Mit „Ideal-Leim" bezeichnet Ch. G. Lobrecht das Produkt, das er durch Lösen von 200 g Zelluloid in 800 g Azeton erzeugt (französisches Patent Nr. 372 207).

Zum Ettikettieren von Wachstuch für Buchbindereizwecke empfehlen in neuester Zeit H. Carls in Berlin und C. L. Ebert in Dresden das als Bindemittel bekannte Gemisch aus Zelluloid, Harzstoffen, Essigsäure, Alkohol und eventuell Rizinusöl (D. R.-Patent Nr. 254 193).

10. Aus Zucker und sonstigen bisher nicht genannten organischen Stoffen hergestellte Klebstoffe.

Glukose (Zucker), Borsäure und kalzinierte Magnesia mischt John Evershed in Kenley (England) zu einem klar bleibenden, nicht hygroskopischen Bindemittel (amerikanisches Patent Nr. 629 006).

Originell ist zweifellos das Verfahren von Jules Pernod, das zu dem Saccharogummi genannten Klebstoff führt. Nach diesem Verfahren wird Zucker in organische, stickstoffhaltige Substanzen (Blut, Urin usw.) in geringen Mengen enthaltendem Wasser gelöst und dann mehrere Stunden zwischen 10 und 20° C. unter Rühren der Luft ausgesetzt. Nach mehreren Tagen bildet sich eine viskose Flüssigkeit, die eventuell in den Saftkonzentratoren der Zuckerindustrie ähnlichen Apparaten eingedickt werden kann. Auch kann das Produkt für bestimmte Zwecke dialysiert werden und dient zum Verdicken von Farben, in der Konfiserie und Pharmazie als Ersatz für arabischen Gummi und dergleichen (französisches Patent Nr. 339 228).

Aus zellstoffhaltigen Substanzen (Holz, Baumwolle, Getreidehalme usw.) gewinnt man nach Edward B. Cunningham und Felix C. Thiele in Sugarland (Texas) ein Bindemittel, wenn man sie mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Pyrosulfat verrührt und einen elektrischen Strom hindurchleitet (amerikanisches Patent Nr. 637 090). Es bildet sich Arabinsäure, die ausgewaschen und mit Kalk neutralisiert wird.

Weiterhin haben A. Bossert-Renge in Othmarsingen, J. Müller und E. Knecht in Basel die Kleie und andere Getreideabfälle in der Weise auf einen dem Gummi arabicum ähnelnden Klebstoff verarbeitet, daß sie aus der durch Kochen der Abfälle mit Kalkwasser erhaltenen Lösung das dextrinartige Produkt durch Zusatz von Säuren oder Alkohol ausfällten und die von diesem Niederschlag abgetrennten Mutterlaugen nach erfolgter Klärung und Entfärbung eindampften, wobei der Klebstoff gewonnen wurde (D. R.-Patent Nr. 132 777).

Zellulosexanthogensaures Kali im Gemisch mit Zink- oder Tonerdeharzseife stellt nach Clayton Beadle in London ein in erster Linie für Buchbinderei geeignetes Klebmittel dar (amerikanisches Patent Nr. 569 704).

II. In erster Linie aus anorganischen Stoffen hergestellte Klebstoffe.

Ein dem Leim an Bindekraft nahe kommendes Mittel erzielt man durch Mischen von konzentrierter Wasserglaslösung, Talcum, Kreide, Natronlauge und eventuell Borax (M. Baum und C. Gumpricht in Breslau, D. R.-Patent Nr. 109666). Der so erhaltene flüssige Klebstoff läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahren.

Aus Phosphorsäure, Kalk, Aluminium, Eisenoxyd und Bleioxyd besteht der nach der Angabe der französischen Patentschrift Nr. 397561 (Charles Coquerelle) erhältliche Klebstoff für Kautschuk, Leder usw.

Nach L. Grote und E. Perry erhält man aus einem Hypochlorit (Magnesiumhypochlorit) und Wasserglas ein gutes Bindemittel, dem man eventuell noch Gummi, Leim, Bleiazetat und Füllstoffe zusetzen kann (D. R.-Patent Nr. 162637, französisches Patent Nr. 349839, britisches Patent Nr. 21842/1903, amerikanisches Patent Nr. 789607).

Ein Bindemittel für Glas, Porzellan und dergleichen gewinnt John Thomas Norman in Oxford durch Mischen von Ton, Schwerspat, Natriumsilikat, Tragant oder dergleichen und Wasser (britisches Patent Nr. 23976/1907).

Ueber Kunstharze.

(Schluß.)

Von Professor Max Bottler.

Ueber die neuere Entwicklung des Bakelites berichtet nach einem Referat der Chem. Ztg. (Rep. 1912, p. 159) L. H. Baekeland im Journ. Ind. Eng. Chem. 1911, Bd. 3, p. 932—938.[1]) Es werden eingehend die früheren Untersuchungen über die Einwirkung von Phenolen auf Aldehyd (siehe Kunststoffe 1, 1911 p. 3, 28, 69) unter Berücksichtigung seiner eigenen diesbezüglichen Arbeiten besprochen.[2]) L. H. Baekeland hat nicht nur harzartige Körper durch direkte Einwirkung von Phenol auf Formaldehyd hergestellt und untersucht, sondern auch solche, welche bei Einwirkung von Formaldehyd oder ihm ähnlich wirkenden Verbindungen (Paraform, Hexamethylentetramin usw.) auf Phenolalkohole und Saliretinharze entstehn. Letztere Produkte sind als Bakelite, Novolack usw. beschrieben worden, und es wurden über dieselben schon früher (Kunststoffe 1, 1911, p. 3, 28, 69) entsprechende Mitteilungen gemacht.

L. H. Baekeland (Vortrag VIII. Internationaler Kongreß New-York 1912[3])) erklärt, die Bezeichnung „Phenolformaldehydkondensationsprodukte" für etwas unpassend und empirisch, da sich diese Produkte auch ohne die Verwendung von wirklichem Formaldehyd, H.CHO oder CH_2O, erzeugen lassen. Statt des letzteren sind verschiedene Methylenverbindungen (Methylen, CH_2) für diesen Zweck geeignet und es gibt mindestens einen Fall, in welchem man eines dieser Produkte durch die Hydrogenation der Carboxylgruppe $\left(\text{Carboxyl} - CO_2H = -C\langle{}^{O}_{OH}\right)$ von Salizylsäure $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ mit nachfolgender Dehydrierung erhalten kann. Formaldehyd, H.CHO oder CH_2O, kann als Oxyd des zweiwertigen Radikals Methylen, $CH_2=$, betrachtet werden. Es liegen Beweise dafür vor, daß die Kondensationsprodukte von dem sogenannten „schmelzbaren Harz"-Typ Saliretinprodukte von verhältnismäßig einfacher Zusammensetzung sind, die durch Dehydrierung aus Phenolalkoholen gewonnen wurden. Durch Reaktion einer ausreichenden Menge Formaldehyd, CH_2O, oder Paraform $(CH_2O)_2$ auf Phenol, $C_6H_5(OH)$, in Gegenwart von sauren Kondensationsprodukten bezw. in saurer Lösung können sich Produkte von dem schmelzbaren Saliretintyp bilden, namentlich, wenn überschüssiges Phenol vorhanden ist. Durch Reaktion von Formaldehyd oder äquivalenter Stoffe, wie Paraform $(CH_2O)_2$, Trioxymethylen $(CH_2O)_3$, auf Phenol, $C_6H_5(OH)$, bei Anwesenheit kleiner Mengen von Basen, wird schließlich das unlösliche und unschmelzbare Kondensationsprodukt „C", welches durch seine Stärke, Härte, physikalische und chemische Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet ist, erhalten. Als Base läßt sich Ammoniak (H_3N) verwenden, dieses wirkt zunächst auf Formaldehyd (CH_2O) ein und erzeugt Hexamethylentetramin (nämlich $6\,CH_2O + 4\,H_3N = (CH_2)_6\,N_4 + 6\,H_2O$), welches bei Beginn der Reaktion aus der Masse extrahiert werden kann. Das Hexamethylentetramin wirkt dann weiter auf Phenol, $C_6H_5(OH)$, ein und bildet unter Einwirkung von Wärme das Schlußprodukt, unter Wiederfreimachung des Ammoniaks. Mit anderen Worten, Hexamethylentetramin, $(CH_2)_6N_4$ kann man an Stelle von Formaldehyd und Ammoniak verwenden. Das Produkt „C" läßt sich auch durch Einwirkung von Formaldehyd oder einer äquivalenten Methylenverbindung (Verhältnis mindestens 1 Mol. CH_2O und 6 Mol. Phenolalkohol) erzeugen. Man kann — behufs Herstellung des Produktes „C" — statt Phenolalkohol die Dehydrierungsprodukte des letzteren oder Saliretinprodukte benutzen. Diese Saliretinprodukte lassen sich durch unmittelbare Einwirkung von Phenol, $C_6H_5(OH)$, auf eine ungenügende Menge Formaldehyd darstellen, welches dabei ein schmelzbares Saliretinharz (siehe oben) liefert, unter Abscheidung von Wasser durch chemische Kondensation. Das schmelzbare Produkt wird mit Formaldehyd, CH_2O, Paraform oder Paraformaldehyd, $(CH_2O)_2$, Hexamethylentetramin, $(CH_2)_6N_4$, oder anderen geeigneten Stoffen gemengt und erhitzt, wobei sich weiteres Wasser und — falls Hexamethylentetramin benutzt wurde — auch Ammoniak abscheidet. Bei den Prozessen wird viel Wärme frei; letztere entwickelt große Quantitäten gasiger Produkte. Die störende Bildung der Gase läßt sich durch geeigneten Gegendruck in der Presse oder auf andere Weise vermeiden. Durch Zusatz geringer Mengen Aetznatron oder ähnlicher fixer Alkalien wird der Prozeß beschleunigt, auch erzielt man weniger poröse Produkte. Obwohl letzteren eine bedeutende Stärke, Härte und Beständigkeit eigen ist (siehe oben), mangelt ihnen doch Biegsamkeit.

Neuerdings ist es aber gelungen, eine leichte Bearbeitbarkeit des Bakelites herbeizuführen. Durch Vermengung der Bakelitemasse mit Faserstoffen u. dgl. läßt sich das Anwendungsgebiet beträchtlich ausdehnen. Während Kautschuk oder Zelluloid in diesem Falle weicher werden, nimmt Bakelite dadurch an Härte noch zu; dies ist darauf zurückzuführen, daß der schmelzbare Teil „A" die Fasermasse (z. B. Asbestfasern) gleichmäßig durchdringt

[1]) Seifens. Ztg. 1912, Nr. 22, p. 579.
[2]) Chem. Ztg. 1909, p. 266, 317, 326, 347, 358, 673; Rep. 1909, p. 210, 459.
[3]) Kunststoffe. 1913 3, Nr. 4.



und nicht wie beim Kautschuk oder Zelluloid nur an der Oberfläche sich ansetzt. Behufs Anfertigung von Knöpfen, Isolatoren, Phonographenwalzen, Messerschalen, gepreßten Platten usw. stellt man gegenwärtig Massen aus gewöhnlichem Asbest und Bakelit her, die nachher heiß gepreßt werden. Gepreßtes, mit Bakelit imprägniertes Papier wird bei uns vielfach für elektrostatische Maschinen gebraucht; solches Papier ist widerstandsfähig gegen Ozon. Sehr gute Erfolge wurden erzielt bei Anwendung des Bakelites als Leimersatz. Pinsel, deren Haare durch Behandlung mit Bakelitemasse befestigt werden, sind äußerst haltbar. Eine verdünnte alkoholische Lösung der Lösung „A" verleiht allen darin eingetauchten Gegenständen, wenn man sie gleich darauf im Ofen bei 120° C behandelt, eine harte, feste Schutzschicht. Auch im Laboratorium kann Bakelite vielfach verwendet werden.

Zur 5. Gruppe der harzartigen Kunstprodukte gehören die von H. Lebach erfundenen Resinite. Diese Präparate, welche auf chemischem Wege (Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd) erzeugt werden, sind bezüglich ihrer Eigenschaften von allen Natur- und Kunstharzen verschieden. Resinit unterscheidet sich von Bakelite weniger durch die Art seiner chemischen Zusammensetzung als durch die physikalische Beschaffenheit der zum unlöslichen und unschmelzbaren Endprodukt führenden Zwischenstufen und durch die Methoden, nach welchen man seine Ueberführung in das Endprodukt vornimmt. Resinit wird gegenwärtig — je nach dem Verwendungszweck (Imprägnierung, Herstellung von Emaillen, Kitten u. dgl., zu Druckchlichés, Abgüssen, zum Modellieren, zur Anfertigung von Schildern aller Art, Erzeugung wasser-, sprit-, säure- und alkalifester, glänzender Ueberzüge) — in einer großen Reihe von Modifikationen geliefert, welche, um Verwechselungen mit den verschiedenen Spielarten von Bakelite zu vermeiden, mit römischen Zahlen bezeichnet sind. Hierbei werden die flüssigen bezw. plastischen Stufen, welche sämtlich der „A"-Form des Bakelites entsprechen, durch den Zusatz „Masse" bezeichnet, während die fertigen Produkte, welche der „C"-Stufe beim Bakelite gleichen, die einfache Benennung „Resinit II, III usw. führen. Da schon früher (Kunststoffe 1, 1911, p. 3, 28, 69 und ausführlich in derselben Zeitschrift 2, 1912, Nr. 10, p. 199—200) über „Resinit, seine Eigenschaften und Anwendung" berichtet wurde, so ist hier auf diese Artikel zu verweisen.

Das Phenol wird auch noch in anderer Weise zur Erzeugung unschmelzbarer Massen verwendet, die insoferne in Beziehung zur Lackindustrie stehen, als sich mittels derselben schützende und isolierende Ueberzüge herstellen lassen. Es wurde erkannt, daß trocknende und nicht trocknende Oele und Fette (pflanzlichen und tierischen Ursprungs) infolge Erhitzens mit Phenol ein hervorragendes Trockenvermögen erlangen.

Hierauf beruht ein Verfahren von Kaspar Winkler, Zürich (D. R. P. Nr. 247 373), nach welchem hauptsächlich trocknende Oele, in erster Linie chinesisches Holzöl (aber auch Bankulnußöl, Saffloröl und ähnliche) mit Phenol erhitzt werden. Die so behandelten Oele usw. bilden nach dem Eintrocknen höchst elastische, glänzende, unschmelzbare, zähe Massen, welche sich gegen Säuren und Alkalien in hohem Grade indifferent zeigen und organischen Lösungsmitteln widerstehen. Da die nach der Winkler'schen Methode erzeugten Produkte sich zur Herstellung schützender und isolierender Ueberzüge eignen, so können sie an Stelle von Lacküberzügen Verwendung finden.

K. Winkler erhielt auch ein weiteres Patent (D. R. P. 252 139) für ein Verfahren zur Erzeugung schnell trocknender Massen, welche sich zur Herstellung schützender und isolierender Ueberzüge und Imprägnierungen eignen. Es werden Oele und Fette, gegebenenfalls bei Gegenwart bekannter Trockenmittel und Verdünnungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl, mit amorphem Phosphor auf Temperaturen über 150° erhitzt.

In die 6. Gruppe der künstlich hergestellten Harzpräparate wurden solche Produkte eingereiht, welche größtenteils als Schellackersatz dienen und meist durch Zusammenschmelzen natürlicher Harze — bisweilen unter chemischer Behandlung (z. B. Chlorierung) und Beimengung verschiedener Materialien — erzeugt werden. Die in neuerer Zeit hergestellten Formaldehydharze — wie z. B. Schellackersatz von Em. Noa (D. R. P. 237 743), sowie das zu Politurzwecken verwendbare Formaldehydharz von K. Robaz u. and. — sind wie die schon früher von mir (Kunststoffe I, p. 30, 69 und II, p. 9) beschriebenen, auch als Schellackersatzmittel empfohlenen Harzpräparate, z. B. Metakalin S (D. R. P. 201 261 f. d. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld), aus Zweckmäßigkeitsgründen bereits in der 3. Gruppe untergebracht worden. L. H. Baekeland hat seinerzeit darauf aufmerksam gemacht, daß die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd je nach den Bedingungen und Mengenverhältnissen zwei ganz verschiedene Klassen von harzhaltigen Körpern geben kann. Die 1. Klasse umfaßt Produkte, wie sie Blumer, De Laire, Thurlow und andere erhielten. Letztere Präparate sind allgemein als „Schellacksurrogate" bekannt und auch wiederholt — zunächst von mir (Kunststoffe I, p. 30, 69 u. II, p. 9) und dann auch in dem Artikel „Schellackersatzmittel" (Kunststoffe II, p. 151, 164) beschrieben worden. L. E. Andés hat früher (Neuest. Erfindungen und Erfahrungen 25, H. 9,*) p. 403) die Schellacksurrogate in zwei Hauptgruppen untergebracht: 1. Kombinationen verschiedener Harze, gefärbt oder nicht gefärbt, mit oder ohne wechselnde Mengen von indischem Schellack; ihre Herstellung beruht auf Schmelz- oder Löse-, beziehungsweise Fällungsverfahren und sie kommen in Form feinerer oder gröberer Pulver, Bruchstücken, Platten (Knopflackform) oder in Stengeln (Tränenart) vor; 2. fälschlich als „synthetische Harze" bezeichnete Produkte, das heißt chemische Erzeugnisse von harzartigem Charakter, aus nicht harzigen Materialien hergestellt. Zur 2. Gruppe gehören die schon mehrmals erwähnten Formaldehydharze, das sind diejenigen harzartigen Kondensationsprodukte, welche aus Phenolen, Kresolen (o-Kresol), Naphtholen (α-Naphthol) usw. mittels Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen (in Gegenwart von Säuren usw. und Verdünnungsmitteln) erzeugt werden. Da gegenwärtig Harzpräparate vorkommen, welche man in der Weise herstellt, daß natürlichen Harzen bezw. Harzgemengen geringe Quantitäten reaktionsfähiger Aldehyde (Formaldehyd, Paraformaldehyd, Trioxymethylen usw.) in der Hitze zugesetzt werden (z. B. D. R. P. 207 549, betreffend Schellackersatz von H. Engelhardt und H. Beyersmann in Schöneberg), anderseits auch Harzpräparate unter Verwendung von Harzsäuren (meist Kolophonium) oder hochmolekularen Fettsäuren und Salzen aromatischer Amine und Formaldehyd behufs Bildung von Anhydroformaldehyd-Verbindungen

*) Chem. Ztg. 1911, Rep. 216 d. Pharm. Zentralhalle 53, 1912, p. 1311.

(D.R.P. 222512 f. L. Berend) erzeugt werden, so müßte die im ganzen zutreffende Einteilung von L. E. Andés — bezüglich der 2. Hauptgruppe — eine andere Fassung erhalten. E. J. Fischer unterscheidet folgende fünf Gruppen: 1. Natürliche schellackähnliche Harze, 2. schellackhaltige Schellackersatzmittel, 3. Ersatzmittel aus natürlichen Harzen oder harzhaltigen industriellen Abfallprodukten, 4. Ersatzmittel aus Phenolen- und Phenolderivaten, 5. Ersatzmittel aus den Destillationsprodukten des Harzes, Holzes, Erdöls usw. Auch zufolge dieser Einteilung können z. B. die der Hauptsache nach aus natürlichen Harzen, jedoch unter Aldehydzusatz (D.R.P. 207549), und die aus Harzsäuren (Kolophonium) oder Fettsäuren (Oelsäure), Anilin- und Formaldehyd (D.R.P. 222512) erzeugten Harzmassen in den oben genannten Gruppen nicht untergebracht werden. Da in neuerer Zeit für reine Schellacksorten niedrigere Preise gefordert werden, hat die in großem Umfange betriebene Fabrikation von Schellacksurrogaten, von denen allerdings verhältnismäßig nur wenige zu praktischen Zwecken verwendbar waren, seit ca. 2—3 Jahren erheblich abgenommen. Manche Patentinhaber stellten (nach mir gewordener Mitteilung) überhaupt den Betrieb ein. Bei aufsteigenden Schellackpreisen werden sich aber die Fabrikanten wieder mehr für die Erzeugung guter Schellacksurrogate interessieren. Es dürfte hier auf Versuche mit Phenolharzen aufmerksam zu machen sein, welche von der Wiener Versuchsanstalt für chemische Gewerbe ausgeführt wurden. Es sollten zwei Harze, welche durch Kondensation von Formaldehyd und Phenol nach verschiedenen Methoden erzeugt und als „saures Harz" und „alkalisches Harz" bezeichnet waren, einer Behandlung unterzogen werden, durch welche sie zwar ihre Sprödigkeit, nicht aber auch die Härte verlieren. Zusätze verschiedener Mineralöle und Harzöle ebenso wie „Florizinzusatz" ergaben keine brauchbaren Resultate. Hingegen lieferten ganz geringe Zusätze von Kalziumoxyd, Magnesiumoxyd und Zinkoxyd zu dem „sauren Harz" ein besseres Produkt. Noch besser fielen die Resultate aus, wenn dem „sauren Harz" verschiedene Basen organischer Natur, wie Anilin, Diphenylamin, Phenylendiamin oder Naphthylamin in kleiner Menge zugesetzt wurden. Eine Verbesserung des „alkalischen Harzes" in der oben angedeuteten Richtung ist aber nicht gelungen. Es wird in dem Artikel nicht erwähnt, ob es sich um Schellackersatzmittel handelte; jedenfalls kann man aber die festgestellten Resultate bei der Herstellung von Schellacksurrogaten verwerten. Viele der künstlichen Ersatzmittel für Schellack, die zumeist für Polierzwecke benutzt werden sollen, weisen Eigenschaften auf, welche sie hierzu nur schwer oder gar nicht geeignet machen. Die weingeistige Auflösung solcher Produkte ist oft sehr klebend, wodurch sich der Polierballen anhackt und das Arbeiten erschwert wird, oder es dringt die Polierflüssigkeit zu wenig in die Poren des Holzes ein, oder man muß zuviel von dem Produkt verwenden usw. Der Fabrikant muß darauf Bedacht nehmen, ein Produkt zu erzeugen, dem die gerügten Mißstände nicht anhaften. Manche der im Handel vorkommenden Schellackersatzmittel, wie z. B. der von mir schon früher besprochene Rubinum-Schellack (Gustav Ruth, Chem. Fabrik, Wandsbek-Hamburg), eignen sich für Politurzwecke. Die mittels 95prozentigen Alkohols hergestellte Lösung dieses Präparates (1:2) ist ein guter Politurlack. Das Polieren muß ausschließlich mit Paraffinöl vorgenommen werden; man erzielt feste (nicht spröde) Politurflächen. Gegenwärtig wird als „neuer Schellackersatz"[1]) ein Produkt empfohlen, das man nach folgendem Verfahren herstellen soll: Spritlösliche Harze (Manilakopal, Sandarak, Akaroidharz) werden zunächst mit Kalilauge behandelt, wodurch eine Harzseifenlösung entsteht. Letztere versetzt man mit Säuren, um die Harzsäuren zu fällen. Den Harzsäuren werden dann feste Fettsäuren (Stearin, Palmitinsäure) beigemengt. Das so gewonnene Produkt ist in Alkohol löslich. Vorgenanntes Verfahren ist aber nicht mehr neu, denn schon seit einigen Jahren werden — behufs Herstellung von Schellackersatzmitteln — Weichharze, wie weiche Manilakopale, Sandarak usw. in Alkalilauge (Kalilauge) gelöst, wodurch man eine Harzseifenlösung erhält. Dann wird irgendeine Fettsäure oder Stearinsäure verseift und der Harzseifenlösung beigefügt. Hierauf fällt man mittels einer verdünnten Mineralsäure aus und trocknet das gefällte Produkt. Durch den Stearinzusatz soll die Klebefähigkeit der Harze aufgehoben bezw. gemildert werden. Auch nach dem bekannten Verfahren von C. Ludwig in Schöneberg in Mecklenburg (D.R.P. 178894) stellt man zunächst durch Verseifung von Manilakopal, Sandarak — oder für farbige Polituren Akaroidharz — mittels Aetzkalilösung eine Harzseifenlösung her, welcher Holzölsäure oder Leinölsäure (5 Proz. vom Harzgewicht) zugesetzt wird. Dann fällt man die filtrierte, mit etwas Wasser verdünnte Lösung mittels verdünnter Schwefelsäure, wäscht den gewonnenen Niederschlag gründlich mit Wasser aus und trocknet.

Das von C. Ludwig erzeugte Produkt führt den Namen „Achatschellack"; es ist schmelzbar und in Weingeist löslich. Zur Herstellung von Politurflüssigkeit eignet sich Achatschellack P (frei von Kolophonium und Akaroidharz); man verwendet zum Polieren Mineralöl (Vaselinöl). Bezüglich der übrigen Schellackersatmittel ist auf die früher veröffentlichten Artikel in dieser Zeitschrift (siehe oben) zu verweisen. In die sechste Gruppe wurden auch noch andere Harzprodukte, wie z. B. Kombinationen von Harzen mit anderen Materialien, durch mechanische Mittel veränderte natürliche Harz usw., sowie auch Terpentin- und Asphalt-Ersatzstoffe (letztere wegen ihrer Verwendung in der Lackindustrie) gereiht. Ludwig Krohn (Berlin, D. R. P. 117803) stellt durch Zusammenschmelzen von gut ausgetrocknetem Kautschuk und völlig wasserfreiem Kolophonium bei niedriger Temperatur, Zusatz von Zinkweiß (Zinkoxyd) oder eines anderen Fremdkörpers zur heißflüssigen Kautschuk-Kolophonium-Schmelze eine Masse her, die nach Zusatz von Kolophoniumfirnis (hergestellt aus 50 Teilen wasserfreiem Kolophonium, 40 Teilen absolut. Alkohol und 40 Teilen Benzin) zu Anstrichen verwendet werden kann, welche widerstandsfähig gegen Wasser und Säuren sind.

Nach einem Patent (D.R.P. 203795) der Deutschen Konservierungsgesellschaft für Nahrungs- und Genußmittel, G. m. b. H., in Berlin soll eine Komposition, die durch Verschmelzung von Harz (z. B. 50 Teile), Paraffin (38 Teile) und kautschukartig verdicktem Leinöl (12 Teile) hergestellt wird, als „Brauerpech" dienen. J. Th. Streng (D.R.P. 12811) stellt eine geschmacklose Harzkomposition, welche auch als Brauerpech Verwendung finden soll, aus Kolophonium (ca. 90 Teile) und einem geschmacklosen fetten Oel, wie Palmöl, Mohnöl u. dgl. (ca. 10 Teile) her.

Eine dem natürlichen Bernstein ähnliche,

---

[1]) Revue de la Drogerie d. Seifens. Ztg. 1911, Nr. 24, p. 658.

mithin auch als Bernsteinersatz verwendbare Masse sucht A. Spiller, Wien (D.R.P. 247 734) aus Kopalen in der Weise zu erzeugen, daß diese Harze zunächst mit Wasser während ca. 2—3 Stunden gekocht werden, um das Schälen zu erleichtern. Hierauf muß man das Schälen der Kopale mit Sorgfalt ausführen. Die geschälten Kopale werden in kleine Stücke zerlegt und dann mittels Schwefelkohlenstoffs getränkt. Es resultiert eine weiche Masse, welche man in eine luftdicht abschließbare Preßform bringt und in dieser einem starken Druck aussetzt. Schließlich soll die in der Preßform unter Druck befindliche, luftdicht abgeschlossene Masse während längerer Zeit einer gleichmäßigen Hitze von ungefähr 120 Grad ausgesetzt werden.

Ueber Bernsteinersatzmittel berichten J. Marcusson und G. Winterfeld (Kunststoffe I, 1911, Nr. 15). In neuerer Zeit hat der Preßbernstein, welcher durch Zusammenpressen kleinerer, an sich minderwertiger und schwer zu verarbeitender Bernsteinstückchen unter hohem hydraulischem Druck (bis zu 3000 Atmosphären) und gleichzeitiger Erwärmung gewonnen wird, eine gewisse Bedeutung erlangt. Weiter kommt als Ersatz für Preßbernstein der bereits in dieser Abhandlung und auch früher von mir besprochene gehärtete Kopal (Chem. Rev. über die Fett- u. Harzind., 1910, Nr. 12 und 1911, Nr. 1 u. 2) in Betracht. F. Spiller (Wien, D.R.P. 207 744) stellt aus Kopal (siehe oben) eine bernsteinähnliche Masse her, welche zur Fabrikation von Schmucksachen verwendet wird. Das Spillersche Verfahren beruht auf der Annahme, daß die geringere Härte der Kopale gegenüber Bernstein auf einen höheren Gehalt der ersteren an öligen Anteilen zurückzuführen ist und daß sich durch Verminderung des Oelgehaltes unter geeigneten Bedingungen aus Kopalen ein Erzeugnis von der Härte des Bernsteins gewinnen läßt. F. Spiller führt folgendes Beispiel an: 1 kg Zanzibarkopal wird in einem Autoklaven von 1 l Fassungsraum mit 1 l Wasser und 5 g Bernsteinsäure so lange erhitzt, bis der Druck 20 Atmosphären beträgt; dieser Druck wird ca. 48 Stunden beibehalten. Nach dem Erkalten muß man die nun stark wasserhaltigen Stücke noch durch vorsichtiges Erwärmen, zuerst auf 40 bis 50 Grad, dann auf 100 Grad und schließlich auf 130 Grad vom aufgenommenen Wasser befreien. An Stelle der Bernsteinsäure sollen auch Benzoesäure und ähnliche Verbindungen Verwendung finden können.

Die zurzeit im Handel gewöhnlich unter der Bezeichnung „venetianische Terpentine" vorkommenden Terpentinsorten werden in den meisten Fällen in der Weise gewonnen, daß man helles Kolophonium mit raffiniertem Harzöl (dünn- oder dickflüssig) zusammenschmilzt, der erhaltenen Schmelze Terpentinöl oder ein anderes ätherisches Oel (nach Andés Kümmelöl, Zitronellaöl) beimengt und dann die Mischung durch ein feinmaschiges Sieb gießt, um die mechanische beigemengten Unreinigkeiten zu beseitigen. Behufs Verbesserung der erzielten Produkte soll manchmal (nach Andés) auch Elemiharz in kleinen Mengen zugesetzt werden. Es ist allgemein bekannt, daß man nicht selten auch einen gewissen Prozentsatz von echtem Terpentin beifügt. Im Handel kommen jedoch auch, z. B. unter der Bezeichnung „Venetianer Terpentin[5]) (transparent)" usw., Produkte vor, welche einen feinen Terpentingeruch besitzen und garantiert frei von Harzen, sowie Harz- und Mineralölen sind. Für die Lackfabrikation können solche Terpentine mit Vorteil verwendet werden, da die daraus hergestellten Lacke nicht kleben und Glanz und Elastizität zeigen. Andés[6]) äußert sich bezüglich der nach obigem Verfahren erzeugten Kunstterpentine folgendermaßen: Es liegt wohl auf der Hand, daß Kompositionen, die Harzöl enthalten, in Lacken nicht jene Wirkungen äußern können, welche die natürlichen Terpentine auszeichnen. Diese letzteren trocknen in dem Lack, welchem sie in ganz bestimmten Mengen zugesetzt werden, und mit demselben aus, und die Elastizität muß im Laufe der Zeit abnehmen, in dem Maße, als das ätherische Oel sich verflüchtigt. Das Harzöl aber trocknet nie aus, es löst sich nicht einmal vollständig im Lack (Spiritus), und es macht die trockene Schicht weich und selbst klebrig, ohne elastische Wirkung zu äußern. Nach einem für L. L. Biseo in Sarnico (Italien) in Oesterreich (P. 6673) und in Belgien (P. 148 550) patentiertem Verfahren zur Herstellung von Terpentinersatz, welcher längere Zeit an der Luft klebrig bleibt und nicht zu rasch trocknet, soll in eine Lösung von Kolophonium in Harzöl und Terpentinöl eine verdünnte wässerige Soda- oder Pottaschelösung derart eingetragen werden, daß die gebildete Harzseife, welche in dem entstandenen Produkte gelöst bleibt, eine gewisse Menge Wasser enthält. Das gewonnene Produkt soll landwirtschaftlichen Zwecken dienen; für die Lackfabrikation ist es nicht geeignet. Da erst kürzlich von J. Marcusson (Mitteilungen aus dem K. Mat.-Prüf.-Amt, Großlichterfelde W., Jahrgang 30, Heft 2 der Chem. Revue über die Fett- und Harzind. 1912, 19, Heft 7.) die wichtigsten Kunstasphalte, wie Steinkohlenteerrückstand, Braunkohlenteerpech, Fettpech und Erdölrückstände, nach ihrer Gewinnung und Zusammensetzung charakterisiert und gleichzeitig deren Eigenschaften und die Prüfungsverfahren, welche zur Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt sowie zum Nachweis von Ersatzstoffen in Naturasphalt dienen, besonders hervorgehoben wurden; ferner E. J. Fischer die künstlichen Peche und Asphalte (Kunststoffe I, Nr. 22, 23, 24) einer eingehenden Besprechung unterzog, so dürfte zunächst nur ein neueres patentiertes Verfahren zur Erzeugung von Massen, welche in der Asphaltindustrie Verwendung finden können, zu erwähnen sein. J. Goepper und Otto Geiger, Obertürkheim (D. R. P. 247 501) stellen zähe, fadenziehende, klebrige Massen, welche als Asphaltersatzstoffe benutzt werden können, in der Weise her, daß sie Harze oder harzartige Produkte, wie z. B. Fichtenharz, Abfallpech u. dgl. zum Schmelzen bringen und die geschmolzene Masse bis auf ca. 200° C. erhitzen. Dann wird letzterer Schwefelsäure (20—30 %) zugesetzt. Hierauf läßt man die Masse auf ca. 80° C abkühlen und beseitigt die nicht verbrauchte Schwefelsäure durch verdünnte Natronlauge aus dem Produkte. Die gewonnene zähe, fadenziehende, klebrige Masse eignet sich besonders für Asphaltlacke; sie soll auch als Leinölersatz und als Stock- und Bindeöl in der Wagenschmierindustrie verwendbar sein.

Gegenwärtig gebraucht man besonders Steinkohlenteerpech (als Ersatz für natürlichen Asphalt) nicht selten zur Herstellung von Asphalteisenlacken. Das Steinkohlenteerpech (spez. Gewicht 1,2—1,3) kommt in Form schwarzer, etwas harzartiger, mehr oder weniger spröder Massen vor; es besitzt einen muscheligen Bruch und riecht schwach nach Teer. Behufs Bereitung von Lacken löst man das Steinkohlenteerpech in Benzol, Terpentinöl und anderen Lösungsmitteln und setzt zur Lösung Leinölfirnis. Die Asphaltlacke trocknen ziemlich rasch und mit genügender Härte; sie liefern glatte und glän-

[5]) Gustav Ruth, Wandsbeck-Hamburg.

[6]) Farben-Ztg. 1912 17„ Nr. 21.



zende Oberflächen. Im Handel kommt zurzeit Asphaltersatz (für syrischen Asphalt, Kuba-Asphalt usw.) unter verschiedenen Namen, oder kurzweg auch als „Asphaltersatz A, B bzw. Asphalt I, II" bezeichnet, vor. Man verwendet den künstlichen Asphalt im allgemeinen zur Fabrikation von Lacken in gleicher Weise wie den natürlichen Asphalt. So wird z. B. Asphaltlack nach folgender Vorschrift hergestellt: 100 Teile Asphalt I oder II (E. Schaal, Feuerbach bei Stuttgart) löst man in ca. 100—110 Teilen Terpentinöl bei etwa 130—140° C, indem in letzteres der Asphalt allmählich unter Umrühren eingetragen wird. Hierauf setzt man je nach Bedarf 10—20 Teile Leinölfirnis zu. Bei Verwendung künstlicher Asphalte wird das bei Natur-Asphalten erforderliche vorherige Schmelzen erspart. Der Schmelzverlust und der beim Auflösen natürlicher Asphalte verbleibende Rückstand oder Satz können zusammen — je nach der Sorte — einen Abgang von 20—25 % verursachen. Es ist deshalb vorteilhaft, zur Anfertigung von Lacken gute Asphaltersatzstoffe zu verwenden, da außerdem — wie schon oben teilweise bemerkt wurde — die mittels künstlicher Asphalte erzeugten Lackprodukte den mit Naturasphalten hergestellten hinsichtlich des Glanzes, der Härte und des Trockenvermögens sogar überlegen sind. Wie schon eingangs dieser Abhandlung bemerkt wurde, werden künstlich hergestellte wachsartige Massen vielfach auch für die Zwecke der Lack- und Firnisfabrikation, zur Herstellung von Lederverbesserungsmitteln, zur Bereitung von Möbel- und Parkettbodenwachs u. dgl. verwendet. In dieser Zeitschrift (3, 1913, p. 11, 31) sind kürzlich die Wachs-Ersatzstoffe besprochen worden. Man benutzt als Wachsersatzmittel in vielen Fällen Mischungen von Paraffin mit Harz, Talg, Pflanzenwachs (Karnaubawachs), Mineralöl (Vaselinöl) usw. P. Porchère (franz. Patent 328 937) stellt eine Komposition, die u. a. als Möbel- und Parkettbodenwachs und zur Fabrikation von Wachsfirnissen verwendbar sein soll, nach folgender Vorschrift her: 45 Gewichtsteile Paraffin schmilzt man mit 30 Gewichtsteilen weißem Japanwachs, 10 Gewichtsteilen Kolophonium, 10 Gewichtsteilen weißem Pech, 5 Gewichtsteilen Talg auf einem kochenden Wasserbade unter Umrühren zusammen, dann wird die Mischung mit einem gelben Teerfarbstoff (0,03 Gramm) gefärbt und mit einem Wachsparfüm (0,1 Gramm) versetzt. Karnaubawachs wird namentlich als Härtungsmittel bei verschiedenen Wachskompositionen gebraucht. Candelillawachs, das billiger ist wie Karnaubawachs, dient zur Herstellung von Lacken und Isoliermassen.

Nach dem Patent von J. Lifschütz[7]) (Bremen, D.R.P. 234 502) sollen sich wachsartige Massen, die in der Firnis- und Lackfabrikation, zur Herstellung wasserdichter Stoffe, für Appreturzwecke usw. Verwendung finden können, in der Weise herstellen lassen, daß man rohes oder neutrales Wollfett oder die sogenannte Wollfettsäure unter Einwirkung der Luft mit basischen Mitteln odne Anwendung höheren Druckes längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt. Die Behandlung des Wollfettes mit den basischen Substanzen geschieht zweckmäßig in Gegenwart von oxydierend wirkenden Stoffen (anorganische Superoxyde, 5—10 %, oder entsprechend geringere Mengen organischer Superoxyde, z. B. Benzoylsuperoxyd) bei Temperaturen über 120° C. Man kann die Oxydation an Stelle dessen auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusatz von oxydierend wirkenden oder die Oxydation befördernden Stoffen (Terpentinöl), z. B. durch Ausbreiten der Produkte in Schichten an der Luft, beendigen.

7) Seifens. Ztg. 1912, Nr. 18, p. 477/78.

Referate.

C Harries: „Ueber die künstlichen Kautschuk-Arten". (Annal. d Chemie Bd. 395.)

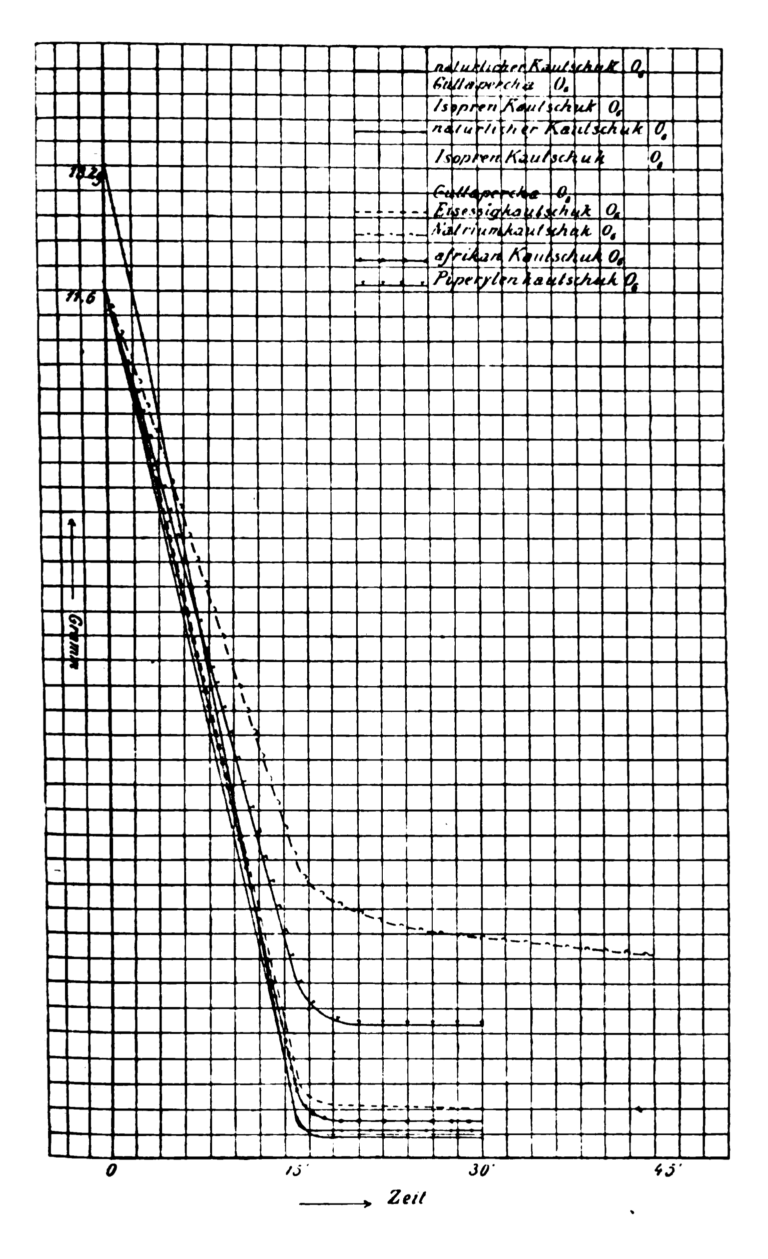
C. Harries wendet sich zunächst in scharfer Weise gegen die Erörterung wissenschaftlicher Prioritätsfragen in der breiten Tagespresse und kritisiert die Arbeiten von C. B. Lebedew, L. Kondakow, Ostromysslenski und W. H. Perkin jun. hinsichtlich der Priorität. Im speziellen Teile arbeitete Harries die Methode der Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diozonide und Dioxozonide aus, die ihm im Verein mit der quantitativen Ermittlung der Spaltungsprodukte eine hinreichend genaue Handhabe für den Identitätsnachweis des Kunst- und Naturkautschuks zu bieten scheint. Es ist so festgestellt worden, daß die Spaltungsgeschwindigkeit des Diozonids des natürlichen Kautschuks gleich derjenigen eines durch Autopolymerisation aus Isopren bei 95° erhaltenen, einmal in der gleichen Weise umgefällten Präparates ist. Der unter Zusatz von Eisessig polymerisierte Kautschuk zeigt kleine Abweichungen, während die Guttapercha wieder mit dem natürlichen Kautschuk übereinstimmt. Eine etwas größere, aber immer noch nicht sehr bedeutende Abweichung weist der Piperylenkautschuk auf. Ganz verschieden ist die Zersetzungskurve des vermittelst Natrium aus Isopren erhaltenen Kautschuks, wie auch diejenige des Natriumbutadienkautschuks absolut von der des normalen Butadienkautschuks, durch Wärmepolymerisation gewonnen, abweicht. Daß der natürliche Kautschuk zweierlei Ozonide bildet, ein Diozonid durch Anlagerung von 2 Mol. O_3 und ein Dioxozonid durch Anlagerung von 2 Mol. O_4 entstanden, ist bereits bekannt. Ganz ebenso verhält sich auch der künstliche normale Isoprenkautschuk. Auch der Natriumisoprenkautschuk scheint O_6- und O_8-Ozonide bezw. -Oxozonide, wenn auch viel schwieriger, zu liefern. Die Diozonide und Dioxozonide zeigen bei der Spaltung sehr ähnliche Zersetzungskurven, unterscheiden sich aber insoferne voneinander, als die ersteren mehr Aldehyd und die letzteren mehr Säure liefern. Bei der Spaltung des Guttaperchaozonids war früher viel mehr Säure als bei der des Kautschukozonids ermittelt worden. Es ist wahrscheinlich, daß die Ozonide der Guttapercha, richtig bereitet, sehr denjenigen des Isoprenkautschuks, sowohl künstlichem wie natürlichem ähneln. Die fast reinen Diozonide der Kongokautschuksorten unterscheiden sich in der Quantität der Spaltungsprodukte von denen des Parakautschuks, des künstlichen Isoprenkautschuks und der Guttapercha deutlich. Die Kongoarten lassen sich viel schwerer als Para- oder Isoprenkautschuk zu Oxozoniden durch Ozon weiter oxydieren. Danach könnte man annehmen, daß es tatsächlich verschiedene Kautschuke gibt, die auch zu Lävulinaldehyd und Lävulinsäure oxydiert werden können. Als ein wahres Strukturisomeres des Isoprenkautschuk kann man dagegen den durch Polymerisation von Piperylen gewonnenen sogen. Piperylenkautschuk ansehen. Das Piperylen polymerisiert sich viel schwerer als das isomere Isopren, man muß mindestens 14 Tage im Rohre auf 110° erhitzen, ehe die Konsistenz verändert wird. Der Piperylenkautschuk ähnelt dem gewöhnlichen normalen Kautschuk in vielen Stücken. Nach dem Verhalten gegen salpetrige Säure und Brom kann man ihn kaum von diesem unterscheiden. Er liefert zuerst auch ein unlösliches Nitrosit, welches beim Stehen mit einer Lösung von nitrosen Gasen in Benzol in ein Nitrosit übergeht, das in seinen Eigenschaften dem Nitrosit „C" des Isoprenkautschuks sehr ähnlich ist. Da das Diozonid aber ganz sicher nicht identisch mit dem des natürlichen Kautschuks ist und auch keinen Lävulinaldehyd, sondern einen anderen Aldehyd, den wir als Methylsuccindialdehyd ansprechen, liefert, so ist man wohl zu der Annahme berechtigt, daß dieser Kautschuk ein Abkömmling eines 1,5-Dimethylcyclooctadiens-2,6 ist. Es ist anzunehmen, daß die normalen Kautschukarten den Achtkohlenstoffring fertig vorgebildet enthalten.

I. Ueber Versuche zum Identitätsnachweis des natürlichen Kautschuks und des künstlichen Isoprenkautschuks. Harries untersuchte den natürlichen Parakautschuk, den künstlichen Isoprenkautschuk (Wärmepolymerisation bei 95°), den künstlichen Isoprenkautschuk (nach dem Eisessigverfahren bei 95° dargestellt), die Guttapercha, die afrikanischen Kautschukarten und die anormalen (Natrium) Kautschuke (Natriumbutadienkautschuk und Natriumisoprenkautschuk). Die Spaltungskurven der Diozonide der angeführten Kautschuke sind im Nachstehenden wiedergegeben.

II. Ueber den Piperylenkautschuk. Ueber die Berei-



tung des Piperylens. Das Piperylen wird dargestellt: 1. Nach der Methode von A. W. Hofmann durch erschöpfende Methylierung von Piperidin; 2. durch Einwirkung von Magnesiumbromäthyl auf Acrolein nach Grignard, Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Erwärmung des entstandenen tertiären Alkohols mit wasserentziehenden Mitteln; 3. durch Einwirkung von Magnesiumbromäthyl auf Aethylformiat und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser, wodurch man Diäthylcarbinol erhält, welchem durch



Destillation mit Phosphorpentoxyd die Elemente des Wassers entzogen werden, wodurch man Δ^2-Amylen erhält. Dieses in Chloroform bromiert geht in 2,3-Amylenbromid über, welches durch Auftropfen auf mit Kohlendioxyd abgesättigten Natronkalk erhitzt in Piperylen übergeht. Dann werden behandelt der normale Piperylenkautschuk, die Derivate des Piperylenkautschuks, die Nebenprodukte bei der Polymerisation des Piperylen, der Natriumpiperylenkautschuk, das 1-Methylcyclohexadien-(2,4) und der normale Butadienkautschuk. R. Ditmar.

H. Schwarz, Die Viskosität und ihre Bedeutung für die Chemie des Zelluloids in Theorie und Praxis. (Colloid-Zeitschrift.) Das Problem der Viskosität ist sowohl in theoretischer Hinsicht wie auch für die Praxis von Bedeutung. Bei der Fabrikation der künstlichen Seide handelt es sich darum, immer eine Nitrozellulose von bestimmter Viskosität zu erhalten. Durch Erforschung der Ursachen der Viskositätsänderungen könnte man dazu gelangen, die Viskosität jeder beliebigen Nitrozelluloseauflösung nach Belieben zu regulieren. Auch in der Zelluloidindustrie weiß man aus Erfahrung, daß die Art und Weise, wie sich das Material auf der Walze verarbeiten läßt, die Elastizität, die Viskosität der Zelluloidpaste auf die Qualität der fertigen Ware von Einfluß ist. — Die Annahme, daß mit steigendem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose auch ihre Viskosität steige, ist nicht zutreffend. — Unter Viskosität ist nicht Flüssigkeitsgrad einer Lösung zu verstehen, sondern Zähflüssigkeit: man mißt an der Viskosität die Größe der „inneren Reibung" einer Lösung. Diese innere Reibung äußert sich ohne Zweifel in der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die Einzelteilchen gegeneinander zu verschieben; je schwieriger dies geht, je weniger flüssig, je zäher eine Lösung ist, desto größer ist ihre Viskosität.

Messung der Viskosität. Für technische Zwecke stehen das Englersche Viskosimeter für dünnflüssige und das von Cochius für dickflüssige Lösungen am meisten in Gebrauch, sind aber für Betriebszwecke in der Zelluloidindustrie weniger geeignet. Autor empfiehlt Apparate nach folgenden Methoden: a) Fallmethode. Für dickflüssige Lösungen ein Glaszylinder von ca. 30 cm Höhe mit eingeschliffenem Glasstopfen, durch den noch ein Thermometer eingelassen werden kann. An der Außenseite des Glases ist 3–4 cm über dem Boden außen ein Nullstrich, 20 cm höher ein Anfangsstrich. Die zu untersuchende Lösung wird noch 3 cm über letzteren eingefüllt. Man bestimmt nun die Zeit, welche eine kleine Glaskugel von 7–8 g braucht, um von dem Anfangsstrich zum Nullstrich zu fallen, d. h. eine Strecke von 20 cm zurückzulegen. b) Auslaufmethode. Für dünnflüssige Lösungen kann man zu Viskositätsbestimmungen jede Pipette gebrauchen, muß jedoch immer bei derselben Temperatur ablesen. Man bestimmt die Zeit, die zum Auslaufen einer bestimmten Quantität Lösung, z. B. 15 ccm, nötig ist. Man bestimmt die Viskosität als Vergleichszahl zu Wasser, indem man die gefundene Sekundenzahl durch die Ausflußzeit derselben Menge Wassers dividiert.

Einfluß der Zeit. Wird eine Nitrozellulose in Kampferspiritus aufgelöst, so entsteht je nach den Bedingungen eine mehr oder weniger zähe Flüssigkeit, eine kolloide Lösung, ein Emulsionskolloid (bei den „Suspensionskolloiden" unterscheiden sich die Viskositäten nur wenig von denen ihrer Lösungsmittel). Auch nimmt bei den Emulsionskolloiden die Viskosität ungeheuer rasch zu mit der Konzentration, was auch mit obiger Kampferlösung der Fall ist. Die Kolloide zeigen Alterungserscheinungen, d. h. beim Stehenlassen, beim Aelterwerden einer Lösung tritt eine Ab- oder Zunahme der Viskosität ein. — Nitrozellulose wurde in 50prozentigem Kampferalkohol gelöst, die entsprechende feste Gallerte dann mit dem Kampferalkohol so lange verrührt, bis die Flüssigkeit ein ganz homogenes Aussehen bekommt; alle Klümpchen müssen sorgfältig aufgelöst werden, dann erst wird die Viskosität bestimmt. — Einfluß des Lösungsmittels und der Konzentration. Die Viskosität steigt enorm rasch mit der Konzentration und zwar so, daß bei Anwendung von 50prozentigem Kampferalkohol bei über 3proz. Lösungen mit Hilfe der Ausflußmethode schon keine eindeutigen Resultate mehr erhalten werden. Die Alterungserscheinungen sind umso ausgeprägter, je konzentrierter die Lösung und je höher die ursprüngliche Zähflüssigkeit. Aetheralkohollösungen sind stärker viskos als Azetonlösungen; Kampferalkohollösungen übertreffen mit Bezug auf Viskosität die beiden ersten um ein Beträchtliches. — Kampfergehalt und Viskosität. Versuche wurden ausgeführt mit 10, 40 und 70proz. Kampferalkohol unter Verwendung ein und derselben Nitrozellulose. Die Viskosität des Lösungsmittels wurde zuerst für sich bestimmt und täglich je 1 g Nitrozellulose mehr hinzugefügt. Ein hoher Kampfergehalt setzt die Viskosität stark herunter, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt, daß Zelluloid durch hohen Kampferzusatz an Güte gewinnt. Einfluß der Temperatur. Die durch Temperatureinflüsse entstandenen Veränderungen in der Viskosität sind reversibler Natur. — Einfluß des Lichts. Hierüber liegen noch keine bestimmten Resultate vor. — Einfluß von Zusätzen. Kleinere Zusätze, z. B. Harnstofflösung im Verhältnis von ungefähr 1 Proz. addiert, erhöhen die Viskosität um 10—15 Proz., während größere Mengen absolut keinerlei Wirkung zeigten. Katalytische Prozesse scheinen in der Chemie des Zelluloids eine große Rolle zu spielen. — Viskosität und Brüchigkeit. Beim Zelluloid stehen diese Eigenschaften in einem gewissen Zusammenhang. Offenbar hängt die Brüchigkeit eines Stoffes von seiner inneren Natur ab. Der Kenner weiß an der Beschaffenheit der Bruchfläche die Qualität der Ware abzuschätzen, eine gute Ware kennzeichnet sich durch einen gewissen Glanz ihrer Bruchfläche. Auch die Tatsache, daß sich nicht alles Zelluloid mit gleicher Leichtigkeit zu Hochglanz polieren läßt, ist wohl auf Verschiedenheit in der Strucktur des Materials und auf die Beschaffenheit ihrer inneren Oberfläche zurückzuführen. Mikroskopische Untersuchungen von Zelluloid wären vielleicht im Stande, über die strukturelle Beschaffenheit dieser Stoffe aufzuklären, sowie den kolloidchemischen Werdeprozeß des Zelluloids, der doch nur als ein Umwandlungsprozeß eines Systems von der Zusammensetzung Fl + F (Kampferalkohol + Nitrozellulose) über den Typus Fl + Fl (Zelluloidgel) in das Endsystem der Zasammensetzung F + F (fertiges Zelluloid) aufzufassen ist. Die Brüchigkeit hat für einen festen Stoff ungefähr das zu bedeuten, was die Viskosität für einen flüssigen Körper ist. Man prüft physikalisch auf Ausstreckfähigkeit, ein sog. „kurzes Material" wird nicht gerne gesehen.

Art der Nitrozellulose und Viskosität. Die Nitrozellulosen haben verschiedene Eigenschaften je nach den Bedingungen beim Nitrieren, Waschen und Bleichen. 1. Der Nitrierungsprozeß. a) Temperatur des Bades: Je höher die Temperatur des Bades bei sonst gleichen Bedingungen, umso höher der N-Gehalt der Kollodiumwolle, umso höher ihre Löslichkeit und desto niedriger die Viskosität und die Ausbeuten. b) Wassergehalt des Bades: Je konzentrierter das Bad, d. h. je weniger Wasser das Bad enthält, umso höher der N-Gehalt und umso höher die Viskosität. c) Nitrierungsgrad: die Viskosität von Nitrozellulosen in Azeton wächst — bei gleicher Nitrierungsdauer und gleicher Nitriertemperatur —

mit Steigung des N-Gehaltes d) Nitrierungsdauer: Mit dieser nimmt im allgemeinen unter sonst gleichen Bedingungen auch die Viskosität der Lösung ab. 2. Der Waschprozeß. Neuere Betriebserfahrungen haben gezeigt, daß Spuren von Säuren doch von großem Einfluß auf die Viskosität der Nitrozellulosen sein können. Wichtig ist ferner die Tatsache, daß eine große Zahl von Waschungen kurzer Dauer der Stabilisation in hohem Maße günstig sind und daß sie die Viskosität der Nitrozellulose-Auflösungen viel stärker vermindern als eine kleine Zahl von Waschungen von langer Dauer. 3. Der Bleichprozeß. Stark gebleichte Baumwollen (die Nitrate von Hydro- oder Oxyzellulosen enthalten) geben gewöhnlich niedrige Viskositätswerte. Die Viskosität hängt auch von der ursprünglichen Beschaffenheit des Rohmaterials ab und von dessen chemischen Veränderungen, während des der Nitrierung vorausgehenden Trocknungsprozesses. — Die folgenden Abschnitte behandeln das Molekulargewicht der Zellulose sowie Molekulargewicht und Viskosität. -s.

Bücher-Besprechungen.

Chemische Technologie der organischen Verbindungen. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Sonderfachleuten und herausgegeben von Professor **Dr. R. O. Herzog** in Prag. — Verlag der Carl Winterschen Universitätsbuchhandlung in Heidelberg, 1912. — Preis geb. Mk. 22.—

Der in diesem Buche behandelte Stoff ist in der Weise gruppiert worden, daß der erste Teil die Industrie der Naturprodukte, der zweite die organisch-präparativen Fabrikationszweige und der dritte die chemische Technologie der Gespinnstfasern enthält. — Bei denjenigen Industrien, welche die Verwendbarmachung organischer Naturprodukte anstreben, werden zuerst die natürlichen Kohlenwasserstoffe, die sog. Bitumen (Erdöl, Braunkohlenteer, Asphalt und Erdwachs, abgehandelt, dann die Fette, Oele und Wachse (Gewinnung und Raffination, die Verarbeitung der ungespaltenen Fette, die trocknenden Oele, das Linoleum, die Produkte der Fettspaltung etc. etc.), die Harze mit ihrem Verwendungsgebiet, den Lacken und Firnissen) und der den Harzen biologisch nahestehende Kautschuk. Die nächsten Kapitel beschreiben die wichtigsten Kohlenhydrate (Rohrzucker, Stärke und Zellulose, d. i. die Gewinnung des Zellstoffes und seine Verarbeitung zu Papier, die Herstellung von Zelluloid und Kunstseide, die trockene Destillation des Holzes.) Es folgen die Gärungsgewerbe, endlich die Proteine (Gerberei, Leim- und Gelatinegewinnung). — Im zweiten Teil (synthetische Präparate) spielen die Farbstoffe die erste Rolle, es folgen die ätherischen Oele und Riechstoffe, die pharmazeutischen Präparate, die Sprengstoffe, die photographischen Präparate und wichtige spezielle synthetische Präparate. — Die Technologie der im dritten Teil abgehandelten Gespinnstfasern betrifft vor allem deren Färberei und Bleicherei, die Druckerei und Appretur; im Anschluß ist die chemische Reinigung dargestellt. Am Schluß des Buches ist das Wichtigste über die Behandlung der in Frage kommenden technischen Abwässer gesagt, ein für viele Industriegebiete so außerordentlich wichtiges Problem. Der Anhang bildet eine Liste der gewerblichen Gifte. — Das ganze Gebiet ist von etwa 40 Sonderfachleuten nach dem heutigen Stand der Technik bearbeitet, das Ziel des Buches ist, die Aufgaben, Arbeitsmethoden und Arbeitsmittel der einschlägigen Industrien zu beschreiben. Zur Vertiefung des Verständnisses sind nach Möglichkeit die nächsten wissenschaftlichen Grundlagen wenigstens angedeutet. Die mechanische Technologie ist vielfach mitbehandelt, die Abbildungen sind in einem Atlas am Schlusse bes Buches vereinigt. Wo angängig und zweckmäßig, sind wirtschaftliche und statistische Daten mitgeteilt. Neuere Literatur zum eingehenden Studium der einzelnen Fabrikationszweige ist am Schlusse der Darstellung zusammengestellt. Es seien folgende für die Leser der „Kunststoffe" besonders in Betracht kommende Kapitel angefügt: Die trocknenden Oele von Dr. E. Sachsel, Nerchau; Linoleum von Direktor A. Horst, Maxau; Lacke und Firnisse von Dr. F. Seeligmann, London; Kautschuk von Direktor E. Herbst, Wien; Zelluloid von Direktor Dr. R. Müller, Eilenburg; Kunstseide von Dr. E. Ichenhäuser, Dessau. Das sehr reichhaltige und schön ausgestattete Werk sei bestens empfohlen. -s.

Die Klebstoffe, ihre Beschaffenheit, zweckmäßigste Anwendung und Verarbeitung von Hand und Maschinen in den papierverarbeitenden Industrien. — Ein Handbuch für Praktiker, herausgegeben von **K. G. Junge**. — Drucktechnischer Verlag in Dresden-Niedersedlitz, 1912. Preis Mk. 0,75.—

Autor gibt zunächst eine kurze Beschreibung der wichtigsten, in den Betrieben der Papierverarbeitung täglich zur Anwendung kommenden Klebemittel, des Stärkekleisters, des Leims, der Klebemaschinen-Kaltleime, des Dextrins, des Fischleims und behandelt sodann ausführlich das Verarbeiten der Klebstoffe bei verschiedenem Material; wir erwähnen hier das Kleben von Kaliko auf Kaliko, das Befestigen von Zelluloid auf Papier oder Karton, Aufkleben des Zelluloids auf Holz etc. etc. Das kleine Büchlein ist aus der Praxis für die Praxis geschrieben und dürfte viele unserer Leser gewiß sehr interessieren. -s.

Die Appretur der Bänder und Litzen. Von Professor **K. Fiedler.** Verlag von Dr. Max Jänecke in Leipzig. Preis geb. 1,80 Mk.

In dem Büchlein werden zunächst die vorbereitenden Arbeiten für die Appretur der Bänder behandelt (Abwickeln und Haspeln, Bürsten, Dämpfen, Entfernung der Fasern, Trennen der Bänder); hreran schließt sich das Kapitel über die eigentlichen Appreturarbeiten (Appreturmittel, Kochen der Appretur, Auftragen der Appretur, Trocknen, Brechen). Dann wird das Satinieren (Rollkalander, Friktionskalander) behandelt und weiter das Schmücken der Bänder (Moirieren, Gaufrieren etc.). Zum Schluß finden wir einen kurzen Ueberblick über die Appretur der Litzen und diejenige der Spitzen. -s.

Das Märzheft der Zeitschrift „Der **Tropenpflanzer**", Organ des kolonialwirtschaftlichen Komitees, wirtschaftlichen Ausschusses der Deutschen Kolonialgesellschaft, Berlin, Unter den Linden 43. bringt an erster Stelle einen kurzen Artikel von Dr. C. R. Hennings London „Die Oelrohstoffversorgung der Industrie" Der Verfasser weist darauf hin, einen wie hohen Wert die englische Industrie der Kontrolle des Oelrohstoffmarktes beimißt und führt als Beispiel die englische Seifenfirma Lever Brothers, Port Sunlight, an, welche in der Südsee größere Ländereien gepachtet hat, um dort eigene Kokosnußkultur zu betreiben, und sich ferner im Belgischen Kongo Eigentumsrechte auf größere Oelpalmenbestande erworben hat. Auch in Britisch-West-Afrika besitzt die Firma Vorzugsrechte auf die Gewinnung von Palmöl und steht zurzeit mit der Regieung in Liberia in Verhandlungen, um dort ebenfalls auf größeren Flächen das ausschließliche Recht der Verarbeitung der Oelpalmprodukte zu erwerben. Dr. Hennings richtet an die deutsche Fettindustrie den Appell, ebenfalls durch eigene Plantagenwirtschaft in den Kolonien die Beschaffung ihres Rohmaterials in die Hand zu nehmen. Der Aufsatz von Dr. S. V. Simon Göttingen „Zapfversuche an Hevea brasiliensis, mit besonderer Berücksichtigung der Latexproduktion der Neubildung der Rinde an den Zapfstellen, sowie des Verhaltens der Reservestoffe im Stamme" wird fortgeführt. Dr. Simon beschreibt in diesem Kapitel die Regeneration der gezapften Rinde und gibt auch für die Praxis wichtige Fingerzeige. In einem weiteren Aufsatz „Notizen über Schädlinge tropischer Kulturen" macht Dr. Friedrich Zacher, Berlin-Dahlem Mitteilungen über einige in letzter Zeit bekannt gewordene Schädlinge wichtiger tropischer Kulturen. Des weiteren enthält die Nummer kleinere Abhandlungen über eine neue Fettfrucht aus Neuguinea, über die Kautschukausfuhr aus Ceylon und Brasilien, den Welthandel mit Baumwolle und Baumwollwaren, über eine neue Sisalhanf- Gewinnungsmaschine usw., sowie kleinere Mitteilungen aus dem Gesamtgebiet der tropischen Agrikultur und handelsstatistische Angaben.

Kürschners Jahrbuch 1913. — Welt- und Zeitspiegel, Kalender, Geographisch-Statistisches Handbuch und Verkehrslexikon. Herausgegeben von **Hermann Hillger**. — **Berlin W 9.** Preis 2,20 Mk.

Dieses außerordentlich praktische und billige Nachschlagebuch umfaßt folgende Abschnitte: Kalendarium. — Geneologie der Fürstenhäuser. — Erdteile und Staaten. — Staatsorganisationen und Behörden. — Landheer des deutschen Reichs. — Kaiserliche Marine. — Rechtspflege. — Reichsfinanzen. — Reichsversicherung. — Eisenbahnwesen. — Post und Telegraphie. — Handel. — Gewerkschaftliches. — Medizin. — Technik. — Frauenbewegung. — Kunst- und Literatur. — Land- und Forstwirtschaft. — Verschiedenes.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

D. R. P. 256856 vom 19. XI. 1911. — C. F. Boehringer u. Söhne in Mannheim-Waldhof. — Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Oelen und Wachsen, Balsamen und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin sowie den Erd- und Montanwachsen. — Die Chlorierung findet in Tetrachlorkohlenstoff statt und wird solange fortgesetzt, bis die entstandenen Produkte mindestens 30 Proz. Chlor enthalten und Harzcharakter aufweisen. Die erhaltenen hochchlorierten Produkte können als Ersatz der natürlichen Harze dienen, sie sind nach der Befreiung vom Lösungsmittel feste Körper von großer Klarheit und Durchsichtigkeit. Sie lösen sich in vielen organischen Lösungsmitteln und trocknen aus der Lösung wie Harze aus. Mit Oelen, wie Leinöl und ähnlichen Stoffen bilden sie stark glänzende Häute, sie lassen sich allein oder mit Oelen zusammen mit Pigmenten aller Art vermischen. Die Produkte sollen Verwendung finden als Ersatzmittel für alle rohen natürlichen oder veredelten Harze, zur Herstellung von Anstrichs-, Mal-, Druck- und allen anderen Farben, als Imprägniermittel, Schutzanstrichsmittel, sowie als Isoliermittel für elektrische Zwecke. Sie können ferner Verwendung finden zur Herstellung von Linoleum, Wachstuchen, künstlichem Leder, als Adhäsionsmittel, Klebmittel und Kitte. S.

Britisches Patent 1378 vom Jahre 1912. — Dr. L. Lilienfeld in Wien. — Verbesserung in der Herstellung von Viskose und ihrer Anwendung zum Ueberziehen und Bedrucken. — Bei den bisherigen Verfahren zur Herstellung von Viskose wurden zwei Moleküle Aetznatron auf ein Molekül Zellulose



angewendet. Weniger Alkali wurde nur angewendet, wenn man von Hydrozellulose ausging. Es wurde nun gefunden, daß man zur Herstellung alkaliarmer Viskose nicht von Hydrozellulose auszugehen braucht, sondern daß man auch Zellulose verwenden kann. Die Zellulose wird mit nicht mehr als 25 Gewichtsteilen Aetzalkali auf 100 Gewichtsteile Zellulose behandelt und dann in der üblichen Weise auf Viskose verarbeitet. Die so hergestellte Viskose greift beim Bedrucken oder Ueberziehen die Unterlage nicht an und gibt nicht zum Schrumpfen Veranlassung, Verunreinigungen, besonders Aetznatron, können leicht entfernt werden. Bei der Reinigung mittels Säuren oder Salze, oder Säuren und Salze, oder Alkohole, oder Säuren und Alkohol, oder Bisulfit, Kohlensäure u. dgl. braucht man nur geringe Mengen der Fällungs- oder Reinigungsflüssigkeiten und braucht nur wenig zu waschen. Im Vergleich mit gewöhnlicher Viskose sind die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Produkte weicher, elastischer und widerstandsfähiger gegen Reiben. S.

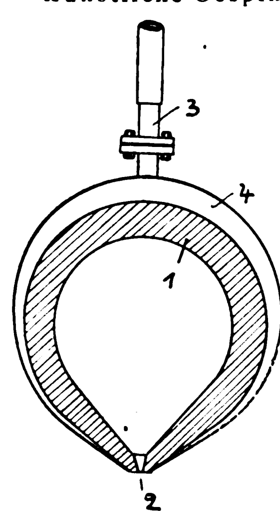
Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. P. 256717 vom 15. V. 1912. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3). — Nach dem Patent 235311 erhält man 2,3-Dimethylbutadien (1,3) dadurch, daß man Pinakon oder Pinakolin mit solchen wasserstoffabspaltenden, katalytisch wirkenden Mitteln erhitzt, welche kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthalten. Bei diesem Verfahren lassen sich die Ausbeuten noch steigern, wenn man das Erhitzen mit den katalytisch wirkenden Stoffen unter vermindertem Druck vornimmt. Man leitet Pinakon oder Pinakolin durch ein mit Tonerdestückchen beschicktes, auf etwa 450° erhitztes Rohr, welches mit einer gut gekühlten Vorlage in Verbindung steht und in welchem während des Ueberleitens ein Druck von z. B. 20 mm aufrechterhalten wird. Bei der fraktionierten Destillation erhält man sehr reines 2,3-Dimethylbutadien (1,3) in einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie. S.

D. R. Patent Nr. 257147 vom 23. 7. 1912. Pieschel und Zimmer in Langenhessen-Werdau. Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz u. dgl. Wie gefunden wurde, gelingt es, homogen verbleite Gefäße als Imprägnierkessel in der Weise verwendbar zu machen, daß man in das Innere des Kessels einen Mantel aus Holz oder dgl. einlagert, der einerseits die direkte Berührung der in den Kessel einzubringenden Hölzer mit der weichen Bleischicht verhindert, andererseits ein Durchquetschen der Bleischicht ausschließt. Die Lagerung des Holzmantels kann in der verschiedensten Art und Weise erfolgen. Der Holzmantel kann z. B. auf kleinen Blöckchen aus Hartblei oder einem anderen druckfesten Material, das von dem betreffenden Imprägniermittel nicht angegriffen wird, ruhen, die in der homogenen Bleischicht ebenschichtig verteilt sind oder aber es können schmale Rippen aus denselben Materialien in die homogene Bleischicht eingebettet sein, die den Kessel in der Länge oder Breite durchziehen, um die Last des Holzmantels nebst Inhalt zu tragen. Die jeweilige Aenderung in dieser Richtung hängt von der aufzunehmenden Last, den Dimensionen des Kessels sowie von kalkulatorischen Maßnahmen ab. Was das Material betrifft, aus dem der die Bleischicht schützende Mantel besteht, so ist vorzugsweise Holz dazu geeignet. Doch können unter Umständen auch andere Materialien in Betracht kommen. Bei Verwendung von Holz kann dieses um ein eventuelles Quellen oder sonstige Veränderungen von vorneherein zu verhindern mit Stoffen (namentlich harziger Natur) getränkt werden, die gegen Säure und erhöhte Temperatur unempfindlich sind. Je nach den Ausführungsvorschriften kann ferner der Holzmantel das Innere des Kessels vollständig oder nur zum Teil auskleiden, kann aus einem oder mehreren zusammenhängenden Teilen bestehen, durchbrochen oder massiv gebaut sein. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1045110 Carleton Ellis in Montclair (New Jersey). Verfahren zur Holzkonservierung. Man imprägniert das Holz mit einem Gemisch von dünnem Kreosot und Asphaltöl. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 20a und b).



Britisches Patent Nr. 4066 v. J. 1912. Jaques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges. (Frankreich). Gießvorrichtung zur Herstellung von Zellulosefilms. Die Vorrichtung besteht aus einem Rohr 1 von eiförmigem Querschnitt, das an dem verjüngten Teil mit einem parallel zur Achse laufenden Schlitz 2 zum Austritt der Zelluloselösung versehen ist. Das Rohr besitzt an den Stirnseiten zwei Zapfen, um welche es gedreht werden kann. Die Zelluloselösung wird durch eine Leitung 3 unter Druck zugeführt. Damit das Rohr diesem Druck widerstehen kann, sind Rippen 4 vorgesehen. H.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 257002 vom 7. VIII. 1910. Paul Finckh in Charlottenburg. Verfahren zum Konservieren von Holz. Das vorliegende Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß sich Zinkhydroxyd oder basische Zinksalze, wie Zinkoxychlorid, reichlich in Lösungen von Tonerdesalzen, wie Aluminiumsulfat, lösen. Das Wesen des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß eine basische Zinkverbindung durch Aluminiumsalze in Lösung gebracht wird. Die in der britischen Patentschrift 14897/1898 beschriebene Lösung von Zinkoxyd in Zinkazetat bietet nicht die Vorteile des vorliegenden Verfahrens. Nach demselben gelingt es nämlich, die verschiedene Wirkung sowohl der Aluminiumverbindungen wie derjenigen der Zinkverbindungen miteinander zu verbinden und die den einzelnen Salzen anhaftenden Uebelstände zu vermeiden. Während Aluminiumsulfat und allgemein Aluminiumsalze freie Säure abspalten, wird deren schädliche Wirkung durch die vorhandenen basischen Zinkverbindungen bei dem vorliegenden Verfahren vermieden. Der sonst vorhandene Uebelstand der schwierigen Lösung des Zinks, z. B. des Chlorzinks, unter Ausscheidungen basischer Zinkverbindungen fällt gleichfalls fort. Es gelingt also, die konservierenden Eigenschaften der Aluminium- und Zinkverbindungen auszunutzen. Die Verwendung von Aluminiumsulfat mit Magnesiumkarbonat und Ammoniumkarbonat nach der britischen Patentschrift 830/1902 kann eine derartige Wirkung wie das vorliegende Verfahren nicht haben, weil die konservierende Wirkung des Ammoniumkarbonats oder der Magnesiumsalze gering ist. Das vorliegende Verfahren erreicht den Schutz des Holzes unter Anwendung der bisher nicht mit dem wünschenswerten Erfolge verwendeten Schwermetallsalze. Die Anwendung der Konservierungsflüssigkeit ist die für die Imprägnierung allgemein übliche. K.

D. R.-Patent Nr. 256753 vom 14. II. 1911. Dr. Otto Eberhard in Heidenau b. Pirna. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen durch Koagulierung von Viskose in offenen Formen. Man befreit die Viskosemasse zunächst möglichst weitgehend von Luft und Schwefelkohlenstoff und sorgt auch dafür, daß keine Luft bei der Einführung in die Formen hineingearbeitet wird. Die Formen selbst sollen nur so weit geschlossen werden, daß sie das Auslaufen der Viskosemassen verhindern. Es genügen z. B. für Platten flache Schalen, für Stäbe einseitig offene Zylinder usw. Diese gefüllten Formen bringt man in einen heizbaren Druckkessel, koaguliert darin durch Erwärmen bei derartigen Druckverhältnissen, daß der jeweils angewandte Druck sowohl die Spannung der entwickelten Dämpfe bei der zugehörigen Temperatur überschreitet, als auch die Ausdehnung etwa eingeschlossener Luft verhindert. Auf diese Weise kann die natürliche Ausdehnung der koagulierenden Masse ohne Schaden für das Produkt erfolgen; ebenso hat das Schrumpfen der Masse keinen schädlichen Einfluß. Beispiel: 75 kg einer Rohviskose, hergestellt nach dem bei der Kunstseidefabrikation üblichen Verfahren, werden mit 1 kg Ruß für Schwarz oder mit 5 kg Lithopone für Weiß, ferner mit 25 kg. Wasser versetzt und in einer Mischmaschine zu einer gleichmäßigen Paste vermischt. Die so vorbereitete Masse wird nunmehr in Formen gepreßt, wobei man besonders darauf achtet, daß durch die Maschinen bei der Formung nicht Luft in die Masse hineingearbeitet wird. Sind die Formen, z. B. Rohre, gefüllt, so wird der Inhalt durch Erhitzen auf 40 bis 60° während einer Zeit von 12 bis 48 Stunden zwecks Koagulierung erwärmt. Dies geschieht durch Einbringen in einen geheizten Druckkessel, der unter einem Ueberdruck von 2 bis 3 Atmosphären steht. Nach beendigter Koagulation läßt sich die nunmehr kautschukartig fest gewordene Masse leicht aus den Formen entfernen. K.

D. R.-Patent Nr. 257065 vom 16. II. 1911. J. Bahret in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung einer bernsteinähnlichen Masse. Das neue Verfahren besteht darin, daß Kopal in Azeton oder dergl. aufgelöst wird, wodurch eine Art Brei entsteht. Diesem werden nun, soweit erforderlich, je nachdem dem künstlichen Bernstein eine mehr grünliche oder gelbliche Färbung gegeben werden soll, Farbstoffe, wie Ultramaringrün oder Weiß, beigemengt. Die Masse wird dann möglichst gut durcheinandergemischt und erhitzt, bis sich das Azeton vollständig verflüchtigt hat und die Masse geschmolzen ist. Bei einer Hitze von etwa 300° C. ist das Schmelzen in etwa ¾ Stunden beendet. Es wird nun die dünnflüssige Masse in Formen gegossen und darin unter Preßdruck erkalten gelassen. Das ganze Verfahren dauert etwa 3 bis 4 Stunden und wird z. B. in folgender Weise ausgeübt. 100 kg des gereinigten und gestoßenen Kopals werden mit 75 kg Azeton und 20 bis 30 kg einer weißen oder grünen Farbe innig gemischt und aus der Masse das Azeton während des Schmelzprozesses verflüchtigt. Ohne Zusatz des Azetons ist ein Schmelzen des Kopals unmöglich, weil sonst der Kopal verbrennt. Der geschmolzene Kopal wird dann in eine Form gegossen und darin unter Preßdruck erkalten gelassen. Das Preßgut wird sodann in beliebige Stücke geschnitten und wie der echte Bernstein verarbeitet. K.

D. R.-Patent Nr. 256904 vom 28. XI. 1911 (Zusatz zum Patent Nr. 254196). Dr. Georg Eichelbaum in Berlin. Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des Milchsaftes Kautschuk liefernder Pflanzen. Im Patent 254196 ist ein Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des Kautschukmilchsaftes beschrieben. In der weiteren Bearbeitung dieses Verfahrens hat es sich nun gezeigt, daß die organischen Abkömmlinge der im Patent 254196 genannten Reduktionsmittel ebenfalls eine günstige Wirkung auf den Latex bezw. den daraus gewonnenen Kautschuk ausüben. Als besonders vorteilhaft haben sich die Ein-



wirkungsprodukte von Aldehiden auf Hydrosulfite, bezw. die Aldehydsulfoxylate erwiesen. Beispiel: 10 l Kickxialatex werden mit 40 g zuvor in etwas Wasser gelöstem Natriumformaldehysulfoxylat versetzt und gut durchgerührt. Hierauf wird mit Essigsäure schwach sauer gemacht und durch langsames Erwärmen unter Umrühren der Kautschuk abgeschieden. Dieser wird mit Wasser in der üblichen Weise gewaschen und ausgewalzt. K.

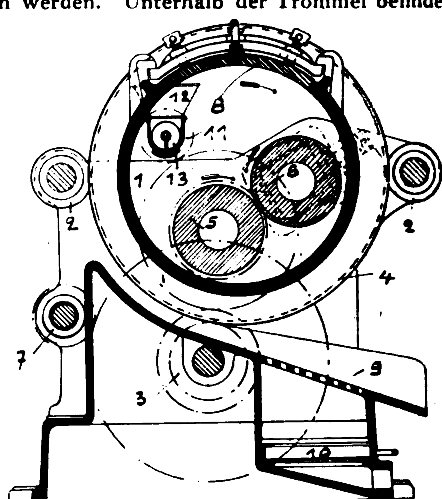
D. R.-Patent Nr. 257 458 vom 23. I. 1912. Dr. Felix Schneider in Elberfeld und Dr. Rudolf van der Leeden in Berlin. Verfahren zur Herstellung echter Färbungen auf Holz. Bekanntlich sind dieselben Farbstoffe in ihren Echtheitseigenschaften sehr verschieden, je nach Art des Materials, auf welchem sie aufgefärbt werden; Färbungen auf Seide, Baumwolle, Holz usw., mit denselben Farbstoffen hergestellt, zeigen vielfach große Echtheitsunterschiede. Dies zeigt auch in sehr bemerkbarer Weise bei Uebertragung der Herstellung von Färbungen mittels auf der Faser selbst erzeugter Azofarbstoffe, wie Pararot oder Dianisidinblau von der Baumwollfärberei auf die Holzfärberei. Während die genannten, auf der Faser selbst erzeugten Azofarbstoffe in der Baumwollfärberei sehr gute Dienste leisten, gilt durchaus nicht dasselbe für ihre Verwendung in der Holzfärberei. Die bei dieser Färbemethode zur Anwendung kommende ätzalkalische Naphthollösung ist infolge Aufrauhens des Holzes und des beim Schleifen des Holzes entstehenden sehr lästigen Naphtholstaubes für die Holzfärberei sehr wenig geeignet. Aus diesem Grunde wurden gemäß vorliegender Erfindung beim Färben des Holzes nach dieser Methode mit sehr gutem Erfolge die ätzalkalische Naphthollösung durch neutrale oder schwach alkalische Lösungen von Naphtholsulfosäuren oder neutrale Lösungen Naphthylaminsulfosäuren oder Naphthylaminsalzen ersetzt. Auf diese Weise lassen sich sehr echte und schöne granatfarbene, bordeauxrote, braune und andere Färbungen auf Holz erzielen. Solche Nuancen kann man durch Benutzung der in der Baumwollfärberei üblichen Methoden überhaupt nicht erhalten. Es ist möglich, bei Verwendung von Mischungen der Diazolösungen des Paranitroanilins und des Dianisidins auf Naphtholgrund Färbungen ähnlicher Nuance zu erlangen, diese sind aber infolge ihrer Unegalität wertlos. Dies beruht auf verschiedenem Diffusionsvermögen der beiden Diazolösungen. An sich ohne Verwendung von Mischungen hingegen liefern die gemäß der Erfindung verwendeten oben genannten Naphthol- und Naphthylaminverbindungen Färbungen von technisch gut brauchbarer Nuance. Darüber hinaus kann aber auch nach dem vorliegenden Verfahren durch Zugabe von Farbstoffen, wie Indaminen, Nigrosinen, Safraninen und anderen zur Lösung der passiven Azokomponente eine beliebige Nuancenänderung erhalten und technisch vollwertige Färbungen auf Holz erzielt werden. Die Zusatzfarbstoffe können solche sein, welche mit der Diazokomponente kuppeln oder nicht. Bei Verwendung von ätzalkalischer Naphthollösung sind solche Zusätze schwierig oder unmöglich. K.

D. R.-Patent Nr. 257 286 vom 15. VI. 1912. Dipl.-Ing. Willy Prager in Darmstadt. Verfahren zur Vorbereitung von chromgarem Leder für die Leimbereitung. Die Lederabfälle werden durch Lösungen saurer Salze in der Wärme unterhalb der Verleimungstemperatur entgerbt. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich danach wie folgt: In einem rotierenden Faß — Gerbfaß — werden die Chromlederabfälle mit z. B. 2prozentiger Lösung von saurem schwefelsaurem Natron bei 45° C. innig verrührt und darauf mehrere Stunden der Ruhe überlassen. In dieser Zeit tritt vollständige Entgerbung ein durch Rückverwandlung der gerbenden basischen Chromsalze in wasserlösliche normale Salze. Nach dem Entgerbungsprozesse wird die Masse mit Wasser stark verdünnt, durch Drehen des Gerbfasses innige Durchmischung herbeigeführt und darauf nach einiger Zeit der Ruhe das chromhaltige Säurewasser durch Dekantation entfernt. Die Auswaschoperation wird mehrere Male wiederholt. Die letzten Reste saurer Flüssigkeit, durch Imbibition von der entgerbten Hautfaser zurückgehalten, werden durch Behandlung mit Kalkmilch entfernt. Die entgerbten Chromlederabfälle sind nun zur direkten Verkochung auf Leim vorbereitet. K.

Britisches Patent Nr. 15 286 v. J. 1911. E. Gerspacher in Wien. Verfahren und Vorrichtung zum Mustern von Röhren aus Zelluloid oder ähnlichem Stoff. Die zu musternden Zelluloidröhren werden durch Erhitzung erweicht und gegen die Wandungen einer gravierten Form gepreßt. Die Vorrichtung besteht aus mehreren zweiteiligen Formen, die erhitzt werden können. Dies geschieht nach dem Einbringen der Zelluloidröhren, worauf von den Stirnseiten der Form ein zugespitzter Dorn in die Zelluloidröhren geschoben wird, dessen Durchmesser etwas größer als der Innendurchmesser der Röhren ist. Demgemäß werden die Zelluloidröhren gegen die Formwandungen gepreßt und gemustert. H.

Britisches Patent Nr. 18 503/1911. Ludwig Grote und Avando Warren Hussey Vivian. Verfahren zur Herstellung einer formbaren Masse. Vegetabilische Stärke wird der Einwirkung von Alkali unterworfen, mit Leim oder einem vegetabilischen Gummi gemischt und das Gemisch mit mit Formaldehyd behandelten Kohlenwasserstoffen (Pech, Teer, Oele, Harz) versetzt. K.

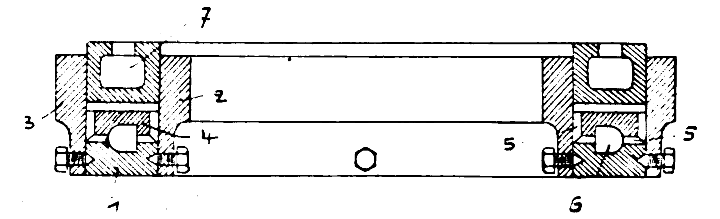
Britisches Patent Nr. 25 148 v. J. 1911. John Edward Pointon in Peterborough (Northants). Maschine zum Waschen, Kneten und Mischen von Kautschuk. Eine an beiden Enden offene Trommel 1 ist auf Rollen gelagert und zwischen seitlichen Rollen 2 geführt und wird durch Zahnräder 3 gedreht, welche in Zahnkränze 4 auf der Trommel eingreifen. In dieser Trommel sind zwei Walzen 5, 6 angeordnet, welche im Sinne der Pfeile durch einen Zahnradantrieb gedreht werden. Wenn auch sowohl der Antrieb für die Trommel als auch die Walzen von einer Hauptwelle 7 abgeleitet wird, so kann die Trommel unabhängig von den Walzen stillgesetzt werden, da die Zahnräder 3 von ihrer Welle losgekuppelt werden können. Eine Einfüllöffnung, durch welche der zu behandelnde Kautschuk eingebracht wird, kann durch einen Deckel 8 fest verschlossen werden. Unterhalb der Trommel befindet sich eine Gleitbahn 9, auf welche der aus der Trommel fallende Kautschuk gelangt. Diese ist durchlöchert, so daß bei Naßbearbeitung das Wasser von Kautschuk abfließen kann. Ein Siebkasten 10 hält kleine Kautschukteilchen zurück. Soll die Maschine zum Waschen dienen, dann wird oberhalb der Walzen parallel zur Trommelachse ein Rohr in die Trommel eingeführt, aus dem heißes oder kaltes Wasser auf die Walzen fließt. Die Trommel ist in diesem Falle zweckmäßig perforiert. Ist der eingebrachte Kautschuk in der gewünschten Weise bearbeitet, so wird die Trommel, sobald der Deckel 8 nach unten gekommen ist, stillgesetzt, während die Walzen weiter umlaufen. Der Kautschuk wird dann allmählich aus der geöffneten Trommel auf die Bahn 9 fallen. Bei Verwendung als Knet- und Trockenmaschine wird die Trommel an den Stirnseiten geschlossen und mit einer Vakuumleitung verbunden. Die abgebildete Ausführungsform ist für das Mischen bestimmt. Hier ist seitlich oberhalb der Walzen ein Trog 11 angeordnet, in dem sich eine Schnecke 13 dreht, welche das in einen außerhalb der Trommel befindlichen Trichter 12 gefüllte, dem Kautschuk beizumengende Material nach dem vorderen Teil des Troges befördert, wo über der Walze Austrittsöffnungen vorgesehen sind, die durch ein Sieb ersetzt sein können. Die Beimengungen werden allmählich von den Walzen erfaßt und mit dem Kautschuk vermischt. Die Trommel kann ebenso wie die Walzen gerieft oder in anderer Weise ausgebildet sein, auch können Schaber angeordnet werden, welche das Material den Walzen zuführen. Die Geschwindigkeit von Walzen und Trommel richtet sich natürlich nach der Art der Bearbeitung des Kautschuks. H.



Britisches Patent Nr. 25286/1911. Richard Hubert Pybus und Edgar Montague Pybus, in Derby. Verfahren zur Herstellung von schwammförmigen, widerstandsfähigem Material in geschlossenen Räumen. Ein Gemisch eines vegetabilischen Oeles mit einem Gemenge von einem gegen Schwefelchlorür neutralen Kohlenwasserstoff (Petroleum, Paraffin, Benzin usw.) mit einem Carbonat (Natriumcarbonat) und mit Schwefelchlorür wird in den Luftschlauch eingebracht. K.

Britisches Patent Nr. 29278/1911, Leon Clement Theophile Turcat und Georges Eduard Nuth in Marseille. Verfaren zur Herstellung elastischer Stoffe und Ersatzmittel für natürliche Lacke. Man behandelt Factis (erhalten aus Fettsubstanzen mit Schwefelhalogenverbindungen) mit Ammoniak Ammoncarbonat, Harnstoff m-Amidophenol, Monomethylamin, sulfanilsaurem Natrium, m-Toluylendiamin, Benzidin, m-Amidobenzolsäure, Acetyl-p-xylidin, Anilin, Dimethylanilin, Diaethylamin, Trimethylamin, p-Xylidin oder anderen Aminen. K.

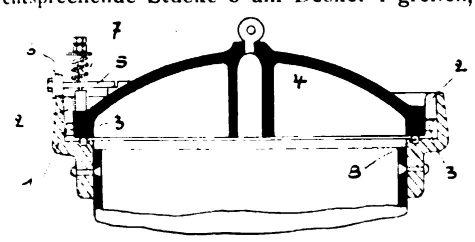
Britisches Patent Nr. 4255 v. J. 1912. Xavier Gosset lin in St. Albano (Hertfordshire.) Form zur Herstellung von Kautschukgegenständen. Der Unterteil 1 der Form ist zwischen einem inneren Ring 2 und einem äußeren Ring 3 befestigt. Auf ihm liegt der Oberteil 4, welcher eine Anzahl von Kanälen 5 aufweist, die von oben in den Formhohlraum 6 führen. Zwischen



den Ringen 2 und 3 ist ein Kolben 7 beweglich. Nachdem der Oberteil 4 auf den Unterteil 1 aufgesetzt ist, wird die Kautschukmasse oben auf den Teil 4 aufgebracht, hierauf der Kolben 7 eingeführt und mittels einer hydraulischen Presse kräftig gegen die Form gepreßt. Hierdurch soll der Kautschuk in den Hohlraum 6 hineingepreßt werden und diesen völlig ausfüllen. Der Kautschuk wird entweder unter der Presse vulkanisiert, oder die Form nach der Füllung in einen Vulkanisierkessel gebracht. Das Pressen kann unter gleichzeitiger Erhitzung des Kautschuks ausgeführt werden. H.

Britisches Patent Nr. 20912 v. J. 1911. Alfred Julius Boult in London (Manufacture de Tresses et de Tissus in St. Quentin). Verfahren zur Herstellung von Strohimitationen. Fasern werden miteinander durch Gelatine verbunden, welche hierauf in Wasser unlöslich gemacht wird, z. B. mittels Formaldehyd, Aluminium- und Chromsalzen, Tannin usw. Die erhaltenen Streifen, Bänder oder Geflechte daraus können ohne Weiteres gefärbt werden. H

Britisches Patent Nr. 18499 v. J. 1912. Alexander Adamson in Akron (Ohio). Vulkanisierkesselverschluß. Der Kesselflansch 1 ist mit einer Anzahl in regelmäßigen Abständen von einander angeordneten Vorsprüngen 2 versehen, unter welche entsprechende Stücke 3 am Deckel 4 greifen, sobald der Deckel um einen gewissen Winkel gedreht wird. Um diese Drehung zu erleichtern, sind am Deckel mehrere Halter 5 beweglich befestigt, welche am freien äußeren Ende Rollen 6 tragen und unter der Wirkung von Schraubenfedern 7 stehen. Beim Auflegen des Deckels in der Weise, daß die Ansätze 3 in die Zwischenräume zwischen den Vorsprüngen 2 sich einlegen, ruht der Deckel auf den auf dem Flansch 1 laufenden Rollen 6 und kann demgemäß leicht gedreht werden, bis die Ansätze 3 sich unter den Vorsprüngen 2 befinden, so daß der Kessel verschlossen ist. Zur Abdichtung dient ein Dichtungsring 8, der vorteilhaft nach dem Verschließen des Kessels durch ein Druckmittel gegen Kesselflansch und Deckel gepreßt wird, das in den hohlen Ring eingepumpt wird. H.



Wirtschaftliche Rundschau.

Erste österreichische Linoleum-Fabrik in Triest. Das Unternehmen wurde im Jahre 1895 durch Initiative der k. k. priv. österreichischen Kreditanstalt für Handel und Gewerbe begründet und stellt echte Walton-Ware und Inlaids her. Zur Zeit sind über 400 Arbeiter in der Fabrik beschäftigt. Das Etablissement wurde am 13. März ds. Js. durch den österr. Handelsminister Dr. Schuster von Bonnot, sowie den Statthalter Prinzen zu Hohenlohe-Schillingsfürst besichtigt Ein die Verhältnisse der Fabrik speziell berücksichtigender Vortrag wurde im Okt. v. Jhrs. von Dozent Dr. Richard Schwarz in der „Wiener Urania" gehalten; derselbe ist auch als Broschüre im Verlag der Ersten Oesterreichischen Linoleumfabrik, Wien-Triest erschienen.

Technische Notizen.

Ueber „Kondensit". (Von Hans Boerner). Kondensit gehört zu den Phenolkondensationsprodukten und wird durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol unter bestimmten Umständen erhalten. Dieser chemische Vorgang war schon 1894 bekannt und seither der Gegenstand zahlreicher Patente; aber keines der hergestellten Produkte war frei von Wasser oder anderen Verunreinigungen oder von sehr fühlbaren Abweichungen von der gewünschten Qualität. Bei dem jetzigen Verfahren wird die Kondensation vollkommen durchgeführt und ohne Gegenwart einer Substanz, die das Zurückbleiben von Verunreinigungen verschulden könnte; so hergestellt ist dann Kondensit eine gummiähnliche durchscheinende, harte, zerbrechliche Substanz, schmelzbar bei mäßiger Temperatur, nicht erhärtend beim Erhitzen, löslich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. Erst dadurch, daß man eine Substanz, die als Härtemittel dient, zusetzt, kann man die Masse als Material zum Formen gebrauchen Ist diese Formmasse dann einmal nach Vorschrift erhitzt worden und wieder erkaltet, so ist sie hart, fest, schmilzt und erweicht nicht beim Erhitzen, ist unlöslich in Alkohol und ähnlichen Mitteln und ist ein vorzüglicher Isolator für Wärme und Elektrizität. Der Erfinder des Kondensits in dieser Form ist J. W. Aylsworth, der lange Jahre gemeinsam mit Edison arbeitete und bei diesem schon zahlreiche Erfindungen für Dauerbatterien, Glühkörper etc. ausarbeitete. Auf die Verwendung des Kondensits kann er durch das Suchen nach einer brauchbaren Schallplatte für Phonographen, von der man viele mechanische Abzüge erhalten wollte. Ausgearbeitet wird die Erfindung von der Condensite Company of Amerika, Fabrik in Glen Ridge N. J. (Vereinigte Staaten). Die Ausgabe für die technische Verwendung erfolgt als Lufttrockenfirnis, als Emaillack, als Kitt; namentlich aber für Zwecke des Formens als Pulver in zwei verschiedenen Sorten oder als plastische Masse. Eine eigene Formerei besitzt die Fabrik nicht, sondern sie liefert nur die Formmasse. Zum Formen genügen dieselben Apparate und Methoden, wie sie auch für andere plastische Massen im Gebrauch sind. Die besonderen Eigenschaften der aus Kondensit geformten Gegenstände seien, wie folgt, aufgezählt. Unentzündlich und unschmelzbar; unlöslich in Oel, den meisten Säuren und anderen Lösungsmitteln; nicht hygroskopisch; geruchlos; Wärme und Elektrizität sehr gut isolierend; sehr hart und den Glanz behaltend; nicht angegriffen durch Temperaturen unter dem Verkohlungspunkt; die Schwindung beim Formen beträgt nur 0,2%; es kann sehr glänzend poliert werden, auch durch Verwendung von polierten Formen; große mechanische Fertigkeit; elastisch wie Elfenbein; es tritt kein Verwerfen oder Verziehen ein; bei Einwirkung von Hitze entstehen keine Dämpfe; die Farbe bleibt; in die Formmasse kann Metall jeglicher Art hineingearbeitet werden, das sich nicht entfärbt; die festgewordene Masse kann zersägt, geschnitten, gedrechselt und gefärbt werden. Als Verwendungsmöglichkeiten für die geformten Massen sind zu nennen: Isolatoren für Elektrizität, und zwar wegen des hohen Isoliervermögens, der mechanischen Festigkeit und des Widerstandes gegen Säuren und Hitze. — Schallplatten für Phonographen; Kondensit ist das einzige Material, in dem sich ganz getreue Vervielfältigungen der Schallplatten herstellen lassen. Das Patent für Vervielfältigung in Kondensit ist noch im Besitze von Th. A. Edison. — Stereotypplatten für Satz und Klischee. Die Platten aus Kondensit haben vor denen aus Metall den Vorzug nach größerer Schärfe und geringeren Gewichtes, namentlich aber den, daß sie 250000 Abzüge ohne erhebliche Abnutzung ertragen. — Ventilscheiben ertragen überhitzten Dampf besser als solche aus Kautschuk. — Knöpfe, Henkel, Handgriffe, Gewehrkolben, Revolvergriffe und Messerhefte, — Kinnstützen und Spannwirbel für Violinen, wegen des hohen Glanzes und der guten Resonanz zu bevorzugen. — Billard- und ähnliche Bälle. Die Elastizität kommt der von Elfenbein gleich; von anderen Ersatzbällen im Vorzug dadurch, daß sie ihre Gestalt behalten, von Temperaturänderungen nicht angegriffen werden und keine Sprünge in der Oberfläche bekommen. — Beim Galvanisieren zum Isolieren eingetauchter Teile. Hat vor Hartgummi den Vorteil, daß es von Säuren nicht angegriffen wird und daß kein Niederschlag sich darauf absetzt. Lenkstangengriffe, Stock- und Schirmgriffe, Tabakspfeifen, Schalen für Photographie, Flaschen, Batteriekasten, Klaviertasten etc. Es kann auch zur Bearbeitung für gelegentliche Verwendungszwecke als Rohmaterial in Stäben, Röhren oder Platten bereitgehalten werden.

Technik des Formens mit Kondensitpulver. Als Formen verwendet man am besten solche aus Metall, das Kupfer, Messing, Aluminium, Zinn, Eisen, Stahl oder Nickelbeschlag, da die Masse nicht anhaftet, so braucht die Form nicht eingefährt zu werden. Man füllt das Pulver ein und stampft oder preßt es fest, so daß es auf etwa ein Drittel seines Volumens reduziert wird; hierauf erfolgt das „Backen" d. h. man unterwirft die Masse in der Form, mit oder ohne Druck einer Temperatur von 100 bis 150° C. und zwar 50 bis 5 Minuten lang. Die Backzeit richtet sich im übrigen nach der Größe und Form der Objekte. Zu starke oder zu lange Erhitzung wirkt nicht schädlich. Vorteilhaft ist es, wenn angängig, das Objekt in der Form bei 100° einem Druck von 8 bis 10 Atmosphären auszusetzen. Nach erfolgtem Backen nimmt man nicht sofort die Form ab, sondern läßt erst bis auf 80° oder weniger abkühlen. Man kann auch, um Formen zu sparen, vor vollendeter Härtung die Form abnehmen und die Gegenstände einige Stunden einer Temperatur von ca. 100° aussetzen. Das richtige, d. h. das billigstmögliche Verfahren muß für jede Form ausprobiert werden. Der Prozeß kann als vollendet angesehen werden, wenn der Gegenstand nach dem Abkühlen und beim Wiedererwärmen nicht mehr weich wird. Von diesem Pulver wird eine Modifikation unter der Fabriknummer 104 hergestellt, das leichter backt und nachher gegen chemische Substanzen noch widerstandsfähiger ist, dagegen in der mechanischen Festigkeit zurücksteht. Für besondere Zwecke wird Kondensit als plastische Masse geliefert, die bei 35 bis 40° weich wird, sonst das Aussehen und Verhalten von Rohkautschuk zeigt, aber leichter und schneller zu verarbeiten ist. Das Backen erfolgt in etwas kürzerer Zeit als beim Pulver, die fertige Ware isoliert sehr gut und ist besonders widerstandsfähig gegen Säuren, hat aber geringere mechanische Festigkeit. Die plastische Masse kann unter Umständen auuh ohne Form verwendet werden, namentlich wenn es sich um Verkleidung von Röhren und dgl. zum Zwecke der Isolierung handelt. Die Oberfläche, die mit dem plastischen Kondensit bedeckt werden soll, wird vorher etwas erwärmt, die ebenfalls angewärmte plastische Masse fest aufgepreßt und das Ganze erst eine oder zwei Stunden lang einer Temperatur von 100°, dann eine Stunde lang einer solchen von 120° ausgesetzt. Als Emaillack kann das Kondensit zu Schutzanstrichen, zum Isolieren von Drahtrollen und zum Imprägnieren von Holz verwendet werden. Dieser Ueberzug enthält weder explosive noch leicht entzündliche, auch keine flüchtigen Substanzen. Beim Trocknen und Härten treten weder Dämpfe noch eine Schwindung auf; nachher erfolgt überhaupt keine Veränderung mehr. Bei ca. 300° erfolgt Verkohlung; angegriffen wird der Ueberzug von starken Alkalien und starken Oxydationsmitteln. Dagegen greift er seinerseits Metalle und Holzfaser nicht an. Nach dem Auftragen des Emails muß bei 95° erwärmt werden bis zum Trockenwerden des Ueberzuges. Hierauf wird bei 115° zwei Stunden lang gebacken. Falls es angängig ist, soll man die Gegenstände vorher im Vakuum bei 150° lufttrocken machen und nach Abkühlung auf 35° in das Email eintauchen. Längeres Backen (bis zu 10 Stunden) erhöht die Isolationsfähigkeit. Das zu imprägnierende Holz erwärmt man einige Stunden bei 120° taucht es noch heiß in das kalte Email und backt dann eine bis 5 Stunden bei mindestens 95°. Das Backen kann als vollendet gelten, wenn der Ueberzug nicht mehr durch den Fingernagel abgekratzt werden kann. Der Kondensitkitt hat bei gewöhnlicher Temperatur etwa die Konsistenz von Glaserkitt; bei Erwärmung tritt anfänglich ein Weicherwerden, dann aber Härtung ein. Man wärmt

bei seiner Verwendung erst ½ bis 2 Stunden bei ca. 100°; dann, wenn möglich, noch ½ bis 1 Stunde bei 125 bis 150°. Die zu kittenden Teile sollen womöglich vorgewärmt sein. Der Lufttrockenlack aus Kondensit besitzt die Eigenschaften der Zaponlacke, vor denen er aber die größere Wetter- und Hitzebeständigkeit, sowie die bequemere Anwendung voraus hat. Der Anstrich erfordert keine besonderen vorbereitenden Maßnahmen; die erste Trocknung erfolgt in 24 Stunden, die vollständige Härtung je nach der Witterung in einigen Tagen. Die Härtung (nach dem Trocknen) kann beschleunigt werden, wenn man die lackierten Teile in eine Temperatur von etwa 60° bringt.

Von den Materialprüfungen des Kondensits wurden die auf dielektrische Stärke, auf Pressung, auf Querschnitt und Längsschnitt-Beanspruchung in den Electrical Testing Laboratories vorgenommen. Der Transformator, der bei der dielektrischen Prüfung gebraucht wurde, hatte 60 Windungen, eine Kapazität von 50 und eine Uebersetzung von 1008 : 1. Im primären und im sekundären Stromkreis war je ein Voltmeter. Die Versuchszeit betrug 10 Sekunden, bei Sinuswellen potential. Das Objekt war in Oel eingetaucht, und man nahm die Untersuchung an willkürlich ausgesuchten Punkten vor, wobei als Elektroden Nadelspitzen verwendet wurden.

Prüfung No. 3. Bei Zimmertemperatur.

Durchschnittliche Voltzahl an 4 Punkten . .	65575
„ Dicke in Mils	189
„ Voltzahl pro Mil	350

Prüfung No. 29. Bei 24° bezw. 74° Celsius.

Durchschnittliche Voltzahl an 5 Punkten . .	57300	21600
„ Dicke in Mil	139,4	160
„ Voltzahl pro Mil	410	135

Prüfung Nr. 30. Bei 24° bezw. 77° Celsius.

Durchschnittliche Voltzahl an 5 Punkten . .	60500	27900
„ Dicke in Mil	152	147
„ Voltzahl pro Mil	400	190

Um die Beanspruchung auf Kompression zu prüfen, zerschnitt man das Muster in sechs Quader, deren Seitenflächen 9 qcm und deren Vorderflächen 13 qcm messen. In allen Fällen betrug der Grenzwinkel 45° und zeigte nach einem Punkt im Innern des Quaders; die Versuche wurden zuerst bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und ergaben dann

Prüfung No. 31	Höchste Belastung in kg	Dieselbe in kg pro qcm
Probe Nr. 1	24100	1854
„ „ 2	24800	1908
„ „ 3	21900	1685
„ „ 4	23000	1769
„ „ 5	22900	1908
„ „ 6	24800	1761
durchschnittlich	23600	1814

Hierauf legte man drei Proben von einem Querschnitt von 3,55 cm · 3,55 cm = 12,62 qcm in einen Ofen und unterwarf sie noch heiß einer immer stärkeren Belastung, bis sie zerdrückt wurden. Die Ergebnisse sind

	Höchste Belastung in kg pro qcm	Ofentemperatur	Verbleiben im Ofen
Probe No. 1	771	101,5° C.	5 Minuten
„ „ 2	823	99 °	10 „
„ „ 3	778	110 °	20 „
durchschnittlich	791	103,5°	

Vierkantstäbe von 20 cm Länge und einem Querschnitt von 3,75 cm · 3,75 cm = 14,08 qcm wurden horizontal eingeklemmt und einer wachsenden Belastung unterworfen, bis sie brachen. Der Bruch trat immer plötzlich ein, ohne vorheriges Krachen und zwar bei folgenden Belastungen

Prüfung No. 32.

Probe No. 1	bei 1393 kg
„ „ 2	„ 1518 „
„ „ 3	„ 1116 „
„ „ 4	„ 1406 „
durchschnittlich	bei 1358 kg.

Um die Beanspruchung auf Spannung zu untersuchen, verwendete man ein Stück von 3,75 cm · 1,4 cm Querschnitt, das aber während des Verfahrens brach; man nahm daher für die übrigen 3 Proben nur einen Querschnitt von 2,55 cm × 1,45 cm = 3,7 qcm und erhielt dann folgende Maximalbelastungen:

Prüfung No. 33.

Probe No. 1	1973 kg =	376 kg pro qcm
„ „ 2	1160 „ =	313 „ „ „
„ „ 3	1080 „ =	292 „ „ „
„ „ 4	893 „ =	241 „ „ „
durchnittlich		305 kg. pro qcm.

Es war jedoch möglich, für den Fall besonders hoher Beanspruchung Kondensit herzustellen, das die doppelte Maximalbelastung aushielt. Ferner wurde eine 20 cm-Ventilscheibe aus Kondensit geprüft, indem man sie in dem besonders hergerichteten Ventil eines Dampfkessels sehr oft niederfallen ließ; das Gewicht der bewegten Teile war 18 kg, die Fallhöhe 1,5 cm, die Versuchszeit in zwei Wochen je 55 Stunden, die Anzahl der Schläge 200 pro Minute, also im ganzen 1320000 Schläge, die eine Gesamtarbeit von 356400 Meterkilogramm repräsentieren. Die Scheibe zeigte sich nicht im geringsten angegriffen. Die Härteprüfung auf weichem Metall am Shoreschen Skleroskop zeigte als Mittel von 100 Versuchen bei 24° C. eine Härte von 98. (Hartgummi des Handels hat 82, gutes weißes Celluloid 63). Dem Wetter und Sonnenlicht wurde Kondensit 5 Monate lang ausgesetzt, ohne daß sich eine Veränderung ergab, ebensowenig wie bei 72-stündigem Verweilen in Wasser von 24° C. 48-stündige Einwirkung von 200° Hitze ergab eine geringfügige Gewichtszunahme, sonst keine Veränderung im Aussehen; bei dieser Höchsttemperatur trat auch keine Erweichung ein.

Von der Einwirkung chemischer Substanzen ist zu erwähnen: Kochende Salzsäure, 43 Stunden lang, hatte Wirkung; heiße konzentrierte Salpetersäure, 1 Stunde lang, griff merklich an; kalte konzentrierte Salpetersäure, 288 Stunden lang, keine Veränderung; kalte 35%ige Flußsäure, 288 Stunden lang, 1% Gewichtszunahme. Oberfläche leicht gerauht; kalte 20%ige Kalilauge, 144 Stunden lang, zerstörte das Kondensit vollständig; 15%ige kochende Schwefelsäure, 48 Stunden lang 30%), verursachte eine leichte Rauhung der Oberfläche und kleine Sprünge an den Kanten, dagegen war auf eine Länge von 7,5 cm keine Anschwellung zu messen. Folgende organische Verbindungen üben, heiß oder kalt, keine Wirkung aus: Aethyl-, Methyl-, Amyl- und Butylalkohol, Aether, Chloroform, Kohlenstoffbisulfid, Kohlenstoffetrachlorid, Acetylentetrachlorid, Azeton, Benzol, Kampheröl, Terpentin, Petroleum, Mineralöle, vegetabilische Oele, geschmolzenes Wachs.

In der Praxis der folgenden Jahre hat es sich nun zu zeigen, welche Vorzüge das Kondensit vor den Materialien, die es ersetzen soll, wirklich besitzt.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. P. 28 823. Darstellung von Halogenpropanen. — Dr. H. J. Prius in Delft. — 1. III. 12.

38h. K. 47 537. Verfahren zur Holzkonservierung. — K. Koenman in Lüttich. — 1. IV. 11.

12o. F. 34 553. Darstellung von Erythren und Isopren. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 30. V. 12.

8l. K. 46 571. Herstellung von Wachs- oder Ledertuch. — Walter Kaempfe, Großenhain i. Sa. — 16. XII. 10.

8l. M. 46 635. Herstellung gummierter Stoffe. — E. Mündel und A. Kurpneek in Riga. — 3. I. 12.

39b. L. 35 141. Unverbrennlicher Zelluloidersatz aus Eiweißstoffen (Gelalith, Kasein). Zus. zu Pat. 251 259. — L. L. Th. Labbé in Levallois. — 21. IX. 12. (21. IX. 11).

39b. V. 11 016. Herstellung von Gummimischungen. — H. Voß in Hamburg. — 8. VIII. 12.

29b. F. 26 697. Herstellung haltbarer Kupfersalze für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. — Glanzfäden-A.-G. in Berlin. — 15. XII. 08.

Erteilungen:

12o. 258 555. Chlorderivate der Amylreihe. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 31. V. 12.

12o. 258 879. Herstellung von Zelluloseazetaten. — Soc. chim des Usines du Rhône in Paris. — 15. XII. 12.

Gebrauchsmuster.

28a. 258 992 und 258 993. Verfahren zur Herstellung von Leder und lederartigen Erzeugnissen. — Chemisch-Technologische Studiengesellschaft m. b. H. Hersfeld, Hersfeld, Hessen-Nassau. — 22. II. 11 und 23. V. 11.

29a. 258 944. Maschine zur Entholzung der Ramiestengel in grünem Zustande. — Société Anonyme „Supertextile“, Usine de Blaton, Belg. — 17. IX. 11.

29b. 258 810. Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden. — Dr. Leopold Sarason, Berlin-Westend. — 23. II. 12.

29b. 258 855. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität der aus Lösungen von Albumin in Ameisensäure gewonnenen Körper. — Gottfried Diesser, Zürich-Wollishofen. — 31. V. 12.

39b. 258 899. Verfahren zum Koagulieren und Desinfizieren des Saftes von Gummibäumen. — Martin Hohl, Colombo, Ceylon. — 7. IV. 11.

39b. 258 900. Verfahren zur Herstellung fester, elastischer und teilweise zäher, gut klebender Massen aus trocknenden oder halbtrocknenden fetten Oelen. — Dr. Walter Meusel, Berlin-Treptow. — 9. V. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien) Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. April 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 8

Ballon- und Aeroplanstoffe.

Von Gerhard Hübener.

Unter den letzten Errungenschaften der immer vorwärtsschreitenden Technik steht die Luftschiffahrt in unserem Zeitalter zweifellos an erster Stelle. Es dürfte deshalb die Herstellung von Ballonhüllen und Aeroplantragflächen nicht nur für Ballon- und Aeroplankonstrukteure, oder für Gummifabriken, die sich mit der Herstellung von Ballon- und Aeronplanstoffen befassen und infolge des rapid und ständig steigenden Aufschwunges der Ballon- und Flugzeugindustrie noch befassen wollen, von besonderem, sondern auch vor allem für die Allgemeinheit von hohem Interesse sein. Ja, man kann wohl sagen, daß die Eroberung der Luft eine Industrie in das Leben gerufen hat, der eine ebenso großartige, vielleicht sogar noch schnellere Entwicklung bevorsteht, wie sie die Fahrrad-, die Automobil- und andere ähnliche Industrien durchgemacht haben, daß aber auch die Luftschiffahrt ähnlich dem Automobil den Siegeslauf, welchen sie in letzter Zeit genommen hat, nicht zum mindesten der mit den anderen Industrien Hand in Hand gehenden Gummiindustrie verdankt, wenn auch letztere andererseits wieder durch die moderne Flugtechnik neue Absatzgebiete gefunden hat.

Wie leicht ersichtlich, sind es vor allem zwei verschiedene Kategorien gummierter Stoffe, die hier in Betracht kommen, einmal die Ballonstoffe und dann die Aeroplanstoffe. Erstere müssen wasser- und möglichst gasdicht sein, hohe Zerreißfestigkeit und geringes Gewicht besitzen und gegen atmosphärische Einflüsse in hohem Maße widerstandsfähig sein, während für letztere die Eigenschaften wasserdicht und unhygroskopisch zu sein genügen und sogar eine Porosität von 10% der ganzen Tragfläche zulässig ist. Früher fand für Flugzeuge roher Stoff Verwendung, doch saugte dieser soviel Feuchtigkeit auf, daß durch die dadurch verursachte außerordentlich große Gewichtszunahme ein Aufstieg sehr erschwert, wenn nicht sogar völlig vereitelt wurde. Man mußte deshalb dazu übergehen, Stoffe zu verwenden, die widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse gemacht waren.

Betrachten wir nun zunächst die älteren, d. h. länger existierenden Ballonhüllen, so muß zuerst der vor ca. 150 Jahren von Montgolfier erbaute Ballon erwähnt werden, dessen Hülle aus Papier bestand und mit warmer Luft von ca. 50° C. gefüllt wurde. Die Tragfähigkeit der erhitzten Luft war aber so gering, daß sich Montgolfier nur wenige Minuten in der Luft halten konnte. Als man dann später an Stelle von warmer Luft das leichte Leuchtgas und hierauf den noch bedeutend leichteren Wasserstoff als Auftriebsmittel verwenden konnte, erwies sich die Hülle aus Papier als vollständig unbrauchbar und man mußte sich auf Erfindung anderer Hüllen legen, die mehr Widerstandsfähigkeit und höhere Undurchlässigkeit für die erwähnten Gase besaßen. Als solche kamen zunächst mit Fetten und Wachs präparierte Gewebe in Betracht, bis es Ende des 18. Jahrhunderts gelang, in gefirnisster oder lackierter Seide, Baumwolle, Leinen oder Hanf einigermaßen geeignete Hüllen anzufertigen. Als Vorzüge der gefirnißten Hüllen sind hervorzuheben: Wohlfeilheit, leichte Ausführbarkeit des Dichtens, da der Leinölfirnis einfach mit einem Schwamm und mit einem Flanell-Lappen mit der Hand auf den fertiggenähten Ballon aufgetragen wird, und große Gasdichte. Diesen wenigen Vorzügen stehen aber eine große Anzahl schwerwiegender Nachteile gegenüber, als da sind Langwierigkeit der Fabrikation, da das Trocknen des Firnisüberzuges sehr langsam, also unbedingt ohne Verwendung von Sikkativ, erfolgen muß, um ein Brüchigwerden zu verhüten und der Hülle die nötige Geschmeidigkeit zu erhalten. Während des Trocknens, das einige Monate dauert, muß der Ballon vollständig frei hängen, wodurch wieder großer Raum beansprucht wird. Der geringe Widerstand gegen Druck macht die gefirnißten Hüllen für Lenkballone unbrauchbar; ferner schnelle Zersetzung durch die Verunreinigungen des Gases, Empfindlichkeit gegen atmosphärische Einflüsse, z. B. Sprödewerden bei Kälte, Klebrigwerden bei Wärme und nicht zum mindesten die schwierige Lagerung wegen der schnellen Oxydation des Firnisses, die Erhitzen und bei nicht genügendem Luftzutritt, besonders nach frischem Firnissen die Möglichkeit einer Selbstentzündung hervorrufen kann und eine fortwährende Ueberwachung nötig macht. Oefter erforderliches Nachfirnissen und das zur Verhinderung des Klebens nötige Pudern mit Talkum erhöht das Gewicht bis zu ca. 20 kg. Diese vielen Mängel haben verursacht, daß gefirnißte Ballonstoffe mehr und mehr außer Gebrauch kommen. In Deutschland sind sie infolge der hochentwickelten Kautschukindustrie schon seit längerer

Zeit gänzlich verdrängt, sie werden nur noch in Frankreich und Oesterreich und hier auch nur noch für Kugelballone, ausgenommen die Militärballone, gebraucht.

Als charakteristische Daten für die Kapazität von gefirnißten Geweben seien folgende mitgeteilt:

Tabelle 1.

Gewebe	Gewicht pr. Quadratmtr. ungefirnißt Gramm	Gewicht pr. Quadratmtr. gefirnißt Gramm	Reißfestigkt. pr. laufd. Mtr. Kilogr.	Preis pro Quadratmetr. Mark
Baumwollperkal	—	250—360	900—900	2,0—2,5
Pongé-Seide	80	280	800—900	6,0—8,0
Lyon-Seide	75—80	270	1150	7,0—10,0

Außer durch Leinölfirnis hat man auch, jedoch vergeblich, versucht, Gewebe durch galvanische Metallniederschläge oder durch Bestäuben mit Metallpulver dicht zu machen, ferner unternahm man es, die Gewebe ganz durch Holzplatten oder dünne Metallplatten zu ersetzen. Der Wiener Ingenieur Schwarz war es, welcher Aluminiumblech als Ballonhülle verwendete. Seine Konstruktion hat sich aber nicht bewährt, da die großen Metallflächen der Hülle bei stärkeren Stößen klaffende Risse davontrugen, wie die Strandung des Schwarzschen Aluminiumballons im Jahre 1897 deutlich bewiesen hat. Auch durch Vernieten oder Verlöten von 0,2 mm dicken Aluminiumblechstreifen zur Vermeidung der großen Metallflächen hat die Aluminiumhülle allgemeinere Verwendung nicht erreicht. Bemerkenswerter sind die Versuche, welche in England als Ersatz für gefirnißte Gewebe mit sogenannter Goldschlägerhaut für Ballonhüllen ausgeführt wurden. Diese organische Membrane fand bereits bei den Mongolfièren neben gefirnißten Geweben an Stelle von Papier Verwendung, wurde aber erst später, besonders in England, als Hülle für Kraft- und Lenkballone, unter anderen auch bei dem berüchtigten „Nullus secundus" empfohlen. Goldschlägerhaut wird aus dem Blinddarm der Schafe, Kälber und Rinder dargestellt. Die feinen Oberhäutchen dieses Darmes werden gereinigt über einer Form aufgespannt, getrocknet, mit Alaunwasser gewaschen und mit Eiweiß überzogen. Die kleinen Häute werden dann dachziegelartig in 6- bis 15fachen Lagen zu einer großen Hülle übereinandergelegt. Als Vorzüge der Hüllen aus Goldschlägerhaut sind zu erwähnen: geringe Porosität, große Schmiegsamkeit, Reißfestigkeit und Leichtigkeit. Auf die große Gasdichte und das geringe Gewicht der Goldschlägerhauthülle ist wahrscheinlich auch das Mißgeschick des „Nullus secundus" zurückzuführen, da seine dadurch bedingte Auftriebskraft so groß war, daß er sich von seiner Verankerung losriß und auf Nimmerwiedersehen davonflog. Den erwähnten Vorzügen stehen aber folgende Nachteile gegenüber. Zunächst unterliegt Goldschlägerhaut infolge ihres animalischen Ursprunges leicht der Zerstörung durch Bakterien, die sich schnell über die ganze Hülle verbreiten und sogar auf andere Goldschlägerhauthüllen übertragen werden können. Antiseptische Behandlung hemmt zwar, verhindert aber nicht die Gefahr. Ferner ist die Haut schwer herstellbar und sehr empfindlich gegen atmosphärische Einflüsse. Ihrer allgemeinen Anwendung steht auch besonders ihr hoher Preis entgegen. Folgende für diese Hüllen charakteristischen Zahlen seien angegeben:

Tabelle 2.

Gewicht pr. Quadratm.	Reißfestigkt. pr. lfd. Mtr.	Preis pr. Quadratmtr.
200—230 Gramm	900 Kilogramm	24—40 Mark

Als Dichtungsmittel für Gewebe seien noch kurz erwähnt: Ballonin, ein Präparat aus Benzol und Guttapercha. Konjaku, ein japanischer Pflanzenstoff, der in Gestalt eines weißen Pulvers in den Handel kommt und in warmem Wasser löslich ist. Chromleim, d. i. Gelatine, das unter einem Zusatz von doppeltchromsaurem Kali in warmem Wasser aufgelöst wird. Endlich Pegamoid, d. i. ein linoleumartiges Dichtungsmittel für Deckhüllen. Jedoch sind diese Mittel noch nicht genügend erprobt.

Alle die vielen, zum Teil schwerwiegenden Mängel der erwähnten Hüllen besitzen in bedeutend geringerem Maße diejenigen, welche aus gummierten Geweben hergestellt sind. Leider aber erfüllen auch diese nicht vollkommen die erste Anforderung, welche man an eine Ballonhülle stellen muß, nämlich vollständige Undurchlässigkeit für Gase, doch wird dieses Ziel praktisch wohl überhaupt nicht zu erreichen sein und so muß man sich mit einer möglichst hohen Annäherung an diese Eigenschaft zufrieden geben. Eine weitere Forderung für eine geeignete Ballonhülle, besonders für Lenkballone, ist eine hohe Reißfestigkeit. Bei Rundballonen befindet sich zwar das Gas unter annähernd gleichem Druck mit der Außenatmosphäre, da der offene Appendix, der Füllansatz, einen Ausgleich des im Balloninneren herrschenden Gasdrucks mit dem äußeren Luftdruck gestattet, so daß innerer und äußerer Druck sich ungefähr die Wage halten und die Neigung des Gases durch die Hülle zu diffundieren nicht durch Ueberdruck im Inneren erhöht wird. Bei Lenkballonen ist jedoch die Hülle vollständig geschlossen, außerdem muß besonders bei unstarren und halbstarren Ballonen der innere Gasdruck erhöht werden, um sie vor Deformationen zu schützen, dazu kommt noch, daß das Gas durch die an der Hülle aufgehängten Gondeln mit Maschinerie und Personal besonders stark zusammengepreßt wird und dadurch eine starke Neigung zur Exosmose durch die Poren der Hülle erhält. Bei Kugelballonen spielt die Belastung wegen ihres geringeren Gewichtes und der Gleichmäßigkeit der Verteilung eine weniger große Rolle. Im allgemeinen muß man sagen, daß die Zerreißfestigkeit der deutschen gummierten Ballonstoffe allen praktischen Anforderungen genügt. Neben der Gasdichte und Zerreißfestigkeit des Stoffes ist sein Gewicht ein ausschlaggebendes Moment für die Brauchbarkeit und muß auch hier behauptet werden, daß die gummierten Stoffe deutscher Fabrikation dem Flugtechniker bezw. Konstrukteur das Beste und Vorteilhafteste bieten. Auch gegen schädliche atmosphärische Einflüsse, wie Licht, Luft, Wärme, Kälte, Feuchtigkeit, sind die gummierten Stoffe durch zweckentsprechende Färbung, oder Metallisierung des Gewebes, durch Herstellung zweckdienlicher Mischungen und Wahl entsprechender Kautschuksorten nach Möglichkeit geschützt. Im Preise endlich können die gummierten Ballonstoffe infolge ihrer Güte mit allen anderen konkurrieren. Die gummierten Stoffe sind demnach die einzigen, die allen Anforderungen der Luftschiffahrt, einschließlich der Lenkballone, derart entsprechen, daß sie als „vorzüglich geeignet" bezeichnet werden können. Es soll damit jedoch nicht gesagt sein, daß bei ihnen Verbesserungen nicht mehr nötig sind.

Schon im Jahre 1859 regte der französische Ingenieur Tarcot die Anfertigung gummierter Ballonstoffe an, da er die Fehler der alten Hüllen genau erkannte und stellte bereits ziemlich erschöpfend alle die Forderungen zusammen, die man an einen guten Ballonstoff stellen muß. Diese galten als unerfüllbar, da die Technik damals nicht in der Lage war, diesen hohen Anforderungen zu entsprechen. Erst in neuerer Zeit ist es der Kautschuk-Industrie, besonders der deutschen, gelungen, diese Anforderungen zu erfüllen.

Die Herstellung der Ballon- und Aeroplanstoffe.

A. Ballonstoffe.

I. Gewebe. Bei der Ballonstoffabrikation ist die Wahl des Gewebes von großer Wichtigkeit. In der Regel verwendet man dazu solche aus Seide oder Baumwolle. Man achte darauf, daß sie möglichst dicht, d. h. mit möglichst großer Fadeneinstellung gewebt sind, damit die Maschen möglichst klein ausfallen und vom Gummi leicht gedichtet werden können. Unter Fadeneinstellung versteht man die Zahl der Fäden pro Längeneinheit in Schuß- und Kettenrichtung, wobei die Fäden, welche beim Weben senkrecht von oben nach unten hängen, die „Kettenrichtung", und die durch den Wurf des Schiffchens wagerecht liegenden Fäden die „Schußrichtung" darstellen. Da die Fäden im Schuß rechts und links um die äußersten Fäden in der Kette herumgreifen, so bildet sich hier eine Kante, Selfkante genannt, während das Gewebe oben und unten ohne Kante bleibt. Die Selfkante des fertigen Gewebes läuft also in Kettenrichtung. Seidenstoffe erfreuten sich infolge ihres geringen Gewichtes und ihrer großen Festigkeit besonders früher allgemeiner Beliebtheit. Die verwendeten Gespinste kamen unter den verschiedenartigsten Bezeichnungen in den Handel. Gewöhnliche Ponghee-Seide besteht aus den zusammengedrehten Fäden des Kokons. Der äußerst feine Kokonfaden, der eine Faserlänge von 300000 bis 800000 mm besitzt, zeigt im Durchschnitt eine von zwei abgeplatteten Kreisen gebildete Form. Seine Dicke beträgt 0,010 bis 0,020 mm. Die Festigkeit dieses Fadens ist eine für organische Gebilde besonders hohe. Er reißt erst bei einer Belastung von 0,43 kg. Der Faden besitzt somit eine Zugfestigkeit, die mit der eines guten Eisendrahtes von gleichen Dimensionen verglichen einem Drittel derselben entspricht. Vielfach wird sogenannter Seidentaffet verwendet, dies ist ein leinwandartiges Gewebe aus entschälter Seide mit Organtinkette und Schuß aus Tramseide. Der Vorteil der Seide für Ballonstoffe besteht in ihrem außerordentlich geringen Gewicht bei gleichzeitiger sehr großer Festigkeit, ihre Nachteile, hoher Preis, große Neigung zum Brüchigwerden, Begünstigen der Ansammlung von Elektrizität, so daß unheilbringende Funkenbildung durch Entladungen nicht ausgeschlossen ist. Für Zwecke der Landesverteidigung steht allerdings die Preisfrage erst an zweiter Stelle. Wünschenswert wäre es jedenfalls auch, gummierte, nach Möglichkeit auch doublierte Seidengewebe herzustellen, da diese bei gleicher Zerreißfestigkeit bedeutend geringeres Gewicht besitzen würden als solche von Baumwollgewebe. Es ist nämlich durch zahlreiche Versuche festgestellt worden, daß die Zerreißfestigkeit zweier Gewebeeinlagen nicht gleich der Summe der Einzelgewebe, sondern kleiner ist. Es ist deshalb einleuchtend, die Doppelgewebe durch ein einfaches Gewebe von gleicher Festigkeit zu ersetzen. Die noch zur Anfertigung von Ballonstoffen vorgeschlagene Ramiefaser kommt garnicht in Betracht, da es nicht gelungen ist, dieselbe zu gummieren, es lösen sich stets die Gummischichten wieder vom Gewebe los. Jetzt verwendet man, trotzdem gerade Seidengewebe für Ballonstoffe sehr brauchbar ist, allgemein Baumwollstoffe, besonders jene aus feinen indischen oder ägyptischen Gespinsten. Die besten Baumwollstoffe kommen von England, Böhmen und dem Elsaß, aus letzterem erhält hauptsächlich Deutschland die Baumwolle. Der Durchmesser der Baumwollfaser variiert zwischen 0,015 bis 0,037 mm und deren Zerreißfestigkeit zwischen 2,5 bis 4,5 g. Die Faserlänge beträgt nur 20 bis 40 mm. Als gute Eigenschaften der Baumwolle sind ihr billiger Preis und ihre Geschmeidigkeit anzugeben. Auch ist sie gegen Atmosphärilien im Vergleich zu Seide nicht so empfindlich. Nachteile gegenüber Seide sind ihr verhältnismäßig hohes Gewicht und die geringere Zerreißfestigkeit, die etwa nur 1/10 bis 1/18 derjenigen von Seide beträgt. Die Gewebe sollen vorteilhaft aus bester Lea-Island-Mako-Baumwolle bestehen. Der Faden muß gleichmäßig gedreht, rund und überall von gleicher Stärke sein. Für Schuß und Kette müssen Fäden von gleicher Dicke gewählt und möglichst auch von gleicher Anzahl genommen werden. Ferner sollen die Fäden beim Weben direkt nebeneinandergelegt werden und die Kette- und Schußfäden sich abwechselnd kreuzen, damit das Gewebe möglichst dicht wird. Knoten und Fehlstellen, die sich leider nicht ganz vermeiden lassen, müssen auf ein Minimum beschränkt sein und durch sorgfältiges Glätten und Kalandern beseitigt werden. Auch müssen die Gewebe gut gewaschen sein, bevor sie zum Gummieren nach dem Ankleben des Vorläufers auf eine hierzu bestimmte, zur Streichmaschine (Spreader) gehörende Holzwalze sorgfältig und ohne Falten aufgerollt werden. In Falten gelegte Stücke sind unbrauchbar, da sie sich nicht fehlerlos gummieren lassen. Das Aufrollen muß so langsam geschehen, daß der Arbeiter Zeit genug hat, um Knoten zu entfernen, Falten auszuwaschen und auszubügeln, kleine Fehlstellen zu stopfen oder mit einem Stückchen gummierten Rohstoff zu überkleben. Dann kann man mit dem Streichen des Stoffes auf der Spreadingmaschine beginnen. Als Aufbewahrungsort für Gewebe eignen sich am besten nicht zu trockene Kammern, die aber auch nicht so feucht sein dürfen, daß der Stoff stockig wird.

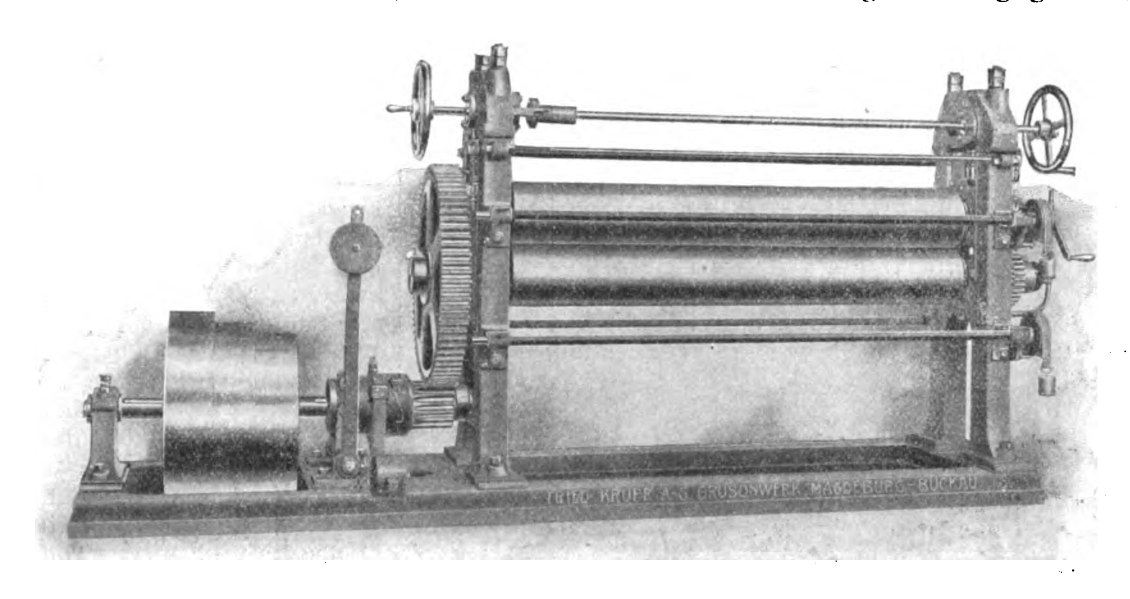


Fig. 1. Glättkalander (Fried. Krupp A.-G., Grusonwerk, Magdeburg).

In nachstehender Tabelle sind sechs verschiedene Gewebesorten, mit ihrer Fadenzahl, Reißkraft und dem Preis angegeben, im allgemeinen genügen aber auch

Nr.	Gewicht pr. qm	Fadenzahl p. qcm	Reißkraft pro m		Preis p.qm
			Kette	Schuß	
1	52— 55 kg	56—54	480 kg	460 kg	1,40 Mk.
2	65— 67 „	54—52	560 „	560 „	1,44 „
3	85— 87 „	54—52	920 „	880 „	1,30 „
4	103—105 „	52—50	950 „	900 „	1,35 „
5	115—117 „	52—50	1250 „	1200 „	1,45 „
6	135—138 „	42—44	1400 „	1500 „	1,60 „

drei Sorten und zwar Nr. 1, Nr. 3 und Nr. 5, um den meisten Anforderungen genügen zu können, da man aus diesen Ballonstoffen für verschiedene Ballontypen in folgender Weise kombinieren kann:

Stoff Nr. 1 eintach: Für Modell- Registrier- und kleine Signalballone.
zweifach: Für Luftschiffzellen, z. B. parallel doubliert für Zeppelinzellen, oder für Innenballonets (Luftsäcken) z. B. bei Zodiak.

Stoff Nr. 3 einfach: Als Außenhülle für Zeppelin- oder Schütte-Lanzluftschiffe, zu großen Signalballonen oder als Luftfang für Drachenfesselballone.
zweifach: Für Kugel- und kleineren Kraftballone (Ruthenberg, Lebaudy, Zodiak Clouth etc.)

Stoff Nr. 5 zweifach: Für Kraftballone (Militärballone M_1, M_2 etc., Parseval etc.)
dreifach: Für schwere Kraftballone z. B. teilweise Succhard.

Eine Kombination dieser drei Stoffe untereinander gestattet natürlich noch weitere Verwendungsmöglichkeiten.

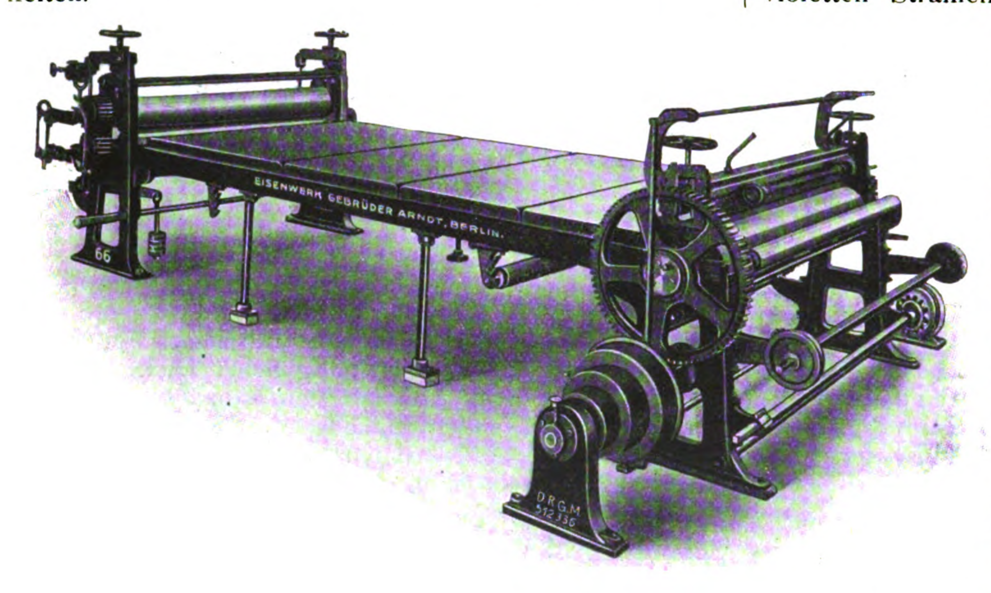


Fig. 2. Spreadingmaschine mit Glättkalander (Gebr. Arndt in Berlin N.)

Unkenntnis und falsche Sparsamkeit durch Drücken der Preise seitens der Besteller verleiten die Fabriken leider zu leicht, dazu minderwertige Gewebe zu verwenden. Dies ist jedoch durchaus zu verwerfen. Ungleiche Fadenstärke, zahlreiche Knoten und Fehlstellen, höheres Gewicht bei gleicher Fadenzahl, verminderte Reißfestigkeit und eine ungleich schlechtere Gasdichte bei gleicher Kautschukauflage, da die Gummimischung die großen Gewebelücken mit ausfüllen muß und die Kautschukauflage dementsprechend bei dem vorgeschriebenen geringen Gesamtkautschukgewicht dann nicht mehr genügt, eine entsprechende Gasdichte zu erzielen, das alles sind die großen Nachteile der billigen Gewebe. Da ferner bei dem Verspinnen und Weben geringer Baumwolle eine größere Menge Schlichte gebraucht wird, so wird entweder durch das zu ihrer vollständigen Entfernung erforderliche Auswaschen das Gewebe geschwächt oder die Schlichte wirkt, wenn sie nicht genügend entfernt ist, später zerstörend auf den Kautschuk ein.

Ein besonderes Problem bildet das Färben der Ballonstoffe. Diese zeigen zum größten Teile eine gelbe Farbe und das aus einem ganz bestimmten Grunde. Kautschuk wird erfahrungsgemäß vom Licht besonders bei direkter Bestrahlung schnell und gründlich zerstört, folglich müssen die gummierten Ballonhüllen, die ja dem Sonnenlicht ungeschützt preisgegeben sind, in kurzer Zeit undicht werden, wenn sie nicht auf irgend eine Weise vor dem Einfluß des Lichtes geschützt werden. Es ist nun nachgewiesen worden, daß besonders die violetten und ultravioletten Strahlen des Lichtes die Zerstörung des Gummis bewirken. Es muß daher vor allen Dingen dafür gesorgt werden, daß die Gummischicht möglichst vor der schädlichen Einwirkung der ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes geschützt wird. Versuche, welche dahingehend von Victor Henri ausgeführt wurden, ergaben nun, daß Stoffe, die mit Chromgelb (neutralem chromsauren Blei), oder Anilingelb gefärbt wurden, die ultravioletten Strahlen auffingen und unwirksam machten. Nach den Versuchen von Victor Henri genügten einige Stunden Belichtung durch die ultravioletten Strahlen einer Quecksilber-Quarzlampe, um dünne Kautschukstreifen völlig zu zerstören. Wurden hingegen die ultravioletten Strahlen von 2000 bis 3000 mm Wellenlänge durch eine mit geeignet gefärbter Gelatine überzogene Glasplatte ausgeschaltet, so daß nur Strahlen zwischen 3000 bis 4000 Wellenlänge auf die Kautschukstreifen wirken konnten, so zeigten diese erst nach 72-stündiger Bestrahlung geringe Veränderung. Die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes wirken natürlich nicht so schnell und durchgreifend wie die konzentrierten Strahlen der Quecksilber-Quarzlampe, doch schädigen sie mit der Zeit ernstlich die gummierten, ungeschützten Gewebe, welche schnell ihre Gasdichtheit verlieren. Dieser ungünstige Einfluß läßt sich unter dem Mikroskop sehr gut erkennen. Blendet man die violetten Strahlen der Quecksilberlampe durch eine Glasplatte, welche mit durch Chromgelb gelb gefärbter Gelatine überzogen wurde, ab, so werden diese Strahlen größtenteils aufgefangen, und somit unwirksam gemacht, die bestrahlten Kautschukstreifen bleiben demnach längere Zeit intakt. Deshalb färbt man die Außenhülle der Ballone gelb und zwar entweder mit Chromgelb, was hauptsächlich in Frankreich üblich ist, oder mit Anilingelb, das besonders in Deutschland gern genommen wird. Die gefärbten Gewebe bilden nun keine den Gummi vollkommen schützende Hülle, da die Lichtstrahlen doch durch die kleinen Zwischenräume zwischen den Fäden hindurchdringen und auf die darunter befindliche Gummilage einwirken können. In der Praxis läßt sich also eine äußere vollständig lichtschützende Ballonhülle nicht herstellen, es ist also auch hier wieder ratsam, das Gewebe möglichst dicht zu wählen. Betrachtet man ein gelbgefärbtes gummiertes Ballongewebe unter dem Mikroskop, so kann man deutlich erkennen, wie die kleinen Maschen zwischen Ketten- und Schußfäden von nichtgefärbter Kautschukmasse angefüllt sind. Mit Bleichromat gefärbte gummierte Stoffe lassen sich aber schwer heiß vulkanisieren, da sich hierbei der Schwefel leicht mit dem Blei des Chromates zu Schwefelblei verbindet, und die gelbe Farbe in eine die ultravioletten Strahlen nicht aufhaltende schwarze Farbe vom Bleisulfid verwandelt.

Man hilft sich hier gern in der Weise, daß man bei der Chromgelbfärbung als äußerste Schicht der Ballonhülle eine gefärbte gummierte Stofflage verwendet, welche nicht vulkanisiert wird, und da unvulkanisierter Gummi bei weitem nicht so gasdicht ist, wie vulkanisierter, unter diese eine vulkanisierte, ungefärbte gummierte Stoffschicht legt, oder vor der nächsten vulkanisierten Kautschukschicht eine unvulkanisierte Zwischenschicht einschaltet. Bei richtiger Arbeitsweise läßt sich aber auch die Heißvulkanisation (siehe dort) anwenden, ohne daß die gelbe Farbe wesentlich darunter leidet. Bei Anilingelbfärbung ist vorstehende Anordnung nicht nötig, da die Heißvulkanisation bei ihr nicht so schwierig ist, doch muß auch hierbei vorsichtig gearbeitet werden, um den Farbstoff nicht zu zerstören. Andererseits zersetzt sich Anilingelb schnell, nimmt eine graugrüne Farbe an, so daß die schützende Wirkung illusorisch wird, während mit Chromgelb gefärbte Ballonhüllen sich selbst bei starker Sonnenbestrahlung mehrere Monate lang gut halten. Es ist deshalb bedauerlich, daß immer weniger mit Chromblei gefärbte Stoffe verwendet werden, obgleich diese Farbe hervorragend lichtecht, witterungsbeständig und leuchtend gelb ist. Selbst Frankreich ist in letzter Zeit davon abgekommen, wahrscheinlich auf Veranlassung der Gummifabriken, resp. Färbereien. In der Färberei ist es schwierig, zwei Partien Stoffe mit Chromgelb gleichmäßig zu nüancieren und den Gummifabriken ist das Arbeiten mit chromgelb gefärbten Stoffen unangenehm, da sehr viel Sorgfalt darauf verwendet werden muß, und teilweise auch die Fabrikanten über die Behandlung dieser Farbe in Unkenntnis sind.

(Fortsetzung folgt.)

Aus der Praxis der Kunstseideindustrie.

Von H. Jentgen-Pilnikau i. B.

Die Plauener Kunstseidefabrik hat, nachdem eine Besserung auf dem Spiritusmarkte eingetreten ist, ihren Betrieb, den sie kurz nach ihrer Eröffnung aus Anlaß der hohen Spirituspreise einstellte, wieder aufgenommen, und hofft nun, konkurrenzfähig zu sein. Der Kenner der Verhältnisse konnte bei der Einstellung nichts Ueberraschendes finden, da ein derartiges Resultat der neugegründeten Fabrik schon während der Bauzeit hätte vorausgesagt werden können. Die Hoffnungen aber, welche die interessierten Kreise auf die Besserung der Spirituspreise setzten, dürften sich bald als trügerisch erweisen; selbst wenn die Alkoholpreise um ein beträchtliches sinken würden, wird die Chardonnetseide in Deutschland wegen ihrer hohen Herstellungskosten kaum marktfähig bleiben. So gehen ja die übrigen deutschen Fabriken, aber auch die französischen, welche bisher nach dem Nitrozelluloseverfahren arbeiteten, allmählich dazu über, das modernste und billigste Verfahren, das Viskoseverfahren einzuführen, was um so leichter ist, als sich eine Chardonnetseidefabrik sehr leicht für das Viskoseverfahren umbauen und verändern läßt. Zu diesem Zwecke baut man das Nitrierhaus zum Merzerisierhaus um. Im Waschhaus installiert man Zerfaserer und Aufbewahrungsraum für die Alkalizellulose, die Gelatiniertrommeln lassen sich zu Xanthogeniertrommeln umbauen, aus den Entlüftungskesseln macht man Reifkessel für die Viskose, nachdem man zuvor eine ev. innere Bronzeverschalung herausgerissen hat. Nur die Spinnmaschinen machen einige Schwierigkeiten beim Umbau. Die erwähnten Fabriken verfügen über eine langjährige Betriebserfahrung auf dem Gebiete der Nitrozellulose-Kunstseidefabrikation, und gehen wohl nur deshalb zu so einschneidenden Maßregeln, wie es die Einführung eines anderen Verfahrens bedeutet, über, weil sie alle möglichen Methoden zur Verbilligung ihrer Herstellungsweise durchprobiert haben und von der Aussichtslosigkeit eines wirtschaftlichen Kampfes gegen die übrigen Verfahren überzeugt sind. Es sei nur hingewiesen auf die Vereinigten Kunstseidefabriken zu Frankfurt, welche sich in jüngster Zeit mit der Elberfelder Glanzstofffabrik gütlich geeinigt haben zwecks Ausnützung des Viskoseverfahrens. Es soll nicht bestritten werden, daß die heutige Nitroseide in qualitativer Hinsicht einen sehr hohen Stand erreicht hat; ihr höherer Preis gegenüber der Kupferseide spielt nur eine sekundäre Rolle, da letztere wegen ihres etwas glasigen Glanzes zu manchen Zwecken nicht gut geeignet ist. Nachdem es aber gelungen ist, die Viskoseseide, welche ihres matten, silbrigen Glanzes wegen sehr gut verwendbar ist, zu viel billigeren Preisen in guter Qualität herzustellen, ist der Chardonnetseide der gewaltige Konkurrent entstanden, dem sie auf die Dauer unterliegen muß.

Es ist nicht uninteressant, zu verfolgen, wie das Chardonnetverfahren gekämpft hat, um sich durch alle möglichen Verbilligungen in der Herstellung seinen Platz zu sichern. Bekanntlich wird die Chardonnetseide durch Verspinnen von Kollodium hergestellt; Kollodium ist eine Lösung von Kollodiumwolle in Aetheralkohol, Methylalkohol u. dgl. Kollodiumwolle erhält man durch Nitrieren von Baumwolle in Form von Linters, Kämmlingen u. dgl. Die Nitrierrezepte werden von den einzelnen Fabriken geheim gehalten, unterscheiden sich aber nur wenig voneinander. Die Zusammensetzung der Säure ist abhängig von der Nitriertemperatur sowie von dem Endprodukte, das man zu erhalten wünscht. Man nitriert gewöhnlich bei 40—50 Grad; je niedriger die Temperatur der Nitriersäure ist, je länger dauert die Nitrierung. Während man bei 40 Grad etwa 2 Stunden nitrieren muß, verringert sich die Nitrierdauer bei einer Nitriertemperatur von 48—50 Grand auf 1/2 Stunde. Mit höherer Temperatur muß der Gehalt an Salpetersäure etwas steigen. In den meisten Fabriken nitriert man bei einer Temperatur von 50 Grad, und zwar so, daß man die Nitriersäure etwa 45 Grad vorwärmt. Durch den Nitriervorgang selbst steigt die Temperatur auf ca. 48—50 Grad. Wird die Temperatur zu niedrig, so entstehen schwerlösliche oder sehr dicklösliche Nitrozellulosen, die bei der weiteren Verarbeitung den Betriebsleiter in gelinde Verzweiflung versetzen können, da man ein Kollodium von trüber, fasriger Beschaffenheit erhält, das man durch verstärkten Zusatz von Aether nicht immer aufhellen kann und das beim Filtrieren die größten Schwierigkeiten machen kann, weil man einerseits bei gesteigerter Viskosität mit höherem Druck filtrieren, andererseits alle Augenblicke neue Filtriertücher einziehen muß. Die Gesamtnitrierung dauert gewöhnlich ca. eine Stunde. Die Zusammensetzung der Säure ist im Durchschnitt folgende: 1 Teil Wasser, 1,65 Teil Salpetersäure, 3,25 Teile Schwefelsäure. Sie kann natürlich nicht immer absolut konstant gehalten werden, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht, die die prozentuale Zusammensetzung der Nitriersäure einer Kunstseidefabrik im Laufe einer Arbeitswoche angibt.



	%	%	%	%	%	%
H_2SO_4	52,30	53,01	51,90	52,25	53,53	52,58
HNO_3	29,95	27,52	28,78	28,31	28,74	29,73
HNO_2	2,88	2,95	2,75	3,26	2,85	2,79
H_2O	14,87	16,52	16,57	16,18	14,88	14,90

Die Abfallsäure, welche sich nach beendeter Nitrierung ergibt, hat etwa folgende Zusammensetzung:

	%	%	%	%	%	%
H_2SO_4	55,57	54,85	55,22	55,14	55,47	54,97
HNO_3	24,06	24,61	24,66	24,12	23,35	25,06
HNO_2	4,02	3,86	3,53	3,51	4,32	3,05
H_2O	12,65	16,67	16,59	17,18	16,86	16,92

Bei der Schießwollfabrikation ist es oft unmöglich, die Abfallsäure weiter zu verwenden, da sie sich zu stark mit Wasser oder HNO_2 angereichert hat. In einem gut geleiteten Nitrierbetriebe für die Kunstseidefabrikation tritt aber dieser Fall nie ein, da die zunehmende Verdünnung der Abfallsäure reguliert wird durch Zusatz von frischer, konz. Säure an Stelle der Säure, welche durch Ausschleudern der Nitrozellulose nicht entfernt werden kann und später ausgewaschen werden muß.

Die gebrauchte Säure wird in Vorratsbehälter zurückgeleitet und bei Neuansetzung einer Mischsäure wieder verwandt, indem sie, wie bereits bemerkt, durch Zusatz von neuer, noch nicht gebrauchter Säure wieder auf die ursprüngliche Zusammensetzung gebracht wird. Dieser Zusatz beträgt im Durchschnitt so viel, als an Säure später ins Waschwasser geht, so daß das vorhandene Mischsäurequantum durchgehends konstant bleibt.

Natürlich muß bei jeder Nitrierung bezw. Herstellung der Mischsäure diese analytisch auf zehntel Prozent bestimmt werden, damit man vor unliebsamen Ueberraschungen einigermaßen gesichert ist. Auf Grund der durch die Analyse gegebenen Daten werden dann die einzelnen Faktoren an Hand der Erfahrung etwas modifiziert, da die angegebenen Zahlen nur als Verhältniszahlen aufgefaßt werden können, die je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials und je nachdem mehr oder weniger frische bezw. Abfallsäure beim Nitrieren verwandt wird, entsprechend variiert werden. Unter der Berücksichtigung, daß eine Nitrozellulose nie ein einheitliches chemisches Produkt darstellt, sondern sich aus Wollen verschiedener Nitrierungsstufen zusammensetzen, geht stets dem Nitrierbetriebe im großen eine entsprechende Probe im Laboratorium oder mit kleiner Charge voraus, damit die Bedingungen, unter denen das gewünschte Produkt erhalten wird, um so sicherer festgestellt werden können.

Nitriert wird in den Kunstseidefabriken nur selten in Zentrifugen, sondern fast durchgehends in Ton- oder Eisentöpfen. Nitrierzentrifugen werden mit ca. 125 kg Mischsäure beschickt und hierzu allmählich $2^1/_2$ kg gebleichte und getrocknete Baumwolle mit ca. 1 % Wassergehalt eingetragen und mit einer Aluminiumgabel umgerührt. Hierbei dürfen keine braune Dämpfe entstehen; zeigen sich solche, so muß energisch gerührt werden. Die Nitrierzentrifugen haben den Nachteil, daß sie im Laufe der Zeit ziemlich stark angegriffen werden; dann aber auch ist die Beschickung etwas groß und fällt der Schaden bei der Verbrennung, das heißt bei einer plötzlichen Zersetzung der Baumwolle unter starker Bildung von salpetrigen Dämpfen, was gar nicht so selten vorkommt, zu sehr ins Gewicht.

Wie bereits erwähnt, arbeiten die Kunstseidefabriken fast alle mit Ton- oder eisernen, eimerartigen Gefäßen. Die Gefäße stehen entweder alle unter einem gemeinsamen Abzuge, oder jedes hat für sich einen Abzug. Ersteres ist aus Zweckmäßigkeitsgründen vorzuziehen. Am praktischsten ist es, wenn man die Nitriergefäße an der Peripherie einer Drehscheibe von mehreren Metern Durchmesser anordnet; die Drehscheibe, aus Eisen bestehend, ist durch einen feststehenden Holzkasten, der mit einer zum Exhaustor führenden Abzugsleitung versehen ist und an eine Fliegenglocke, die über einen Teller gestülpt ist, erinnert, allseitig umschlossen. In ihrer Seitenwandung sind eine oder mehrere Türen angebracht, gerade groß genug, um einen Topf zu füllen; ist der Topf beschickt, so wird die Scheibe weiter gedreht und der nächste gelangt an die Reihe. Man wählt die Anzahl der Töpfe so, daß wenn der letzte Topf gefüllt ist, der Inhalt des ersten unterdessen fertig nitriert ist und entleert werden kann; hierdurch ist eine kontinuierliche Arbeit gewährleistet. Ferner gelangen die Arbeiter nur wenig mit nitrosen Dämpfen in Berührung. Letztere, auch ein Schmerzenskind bei der Nitrierung, sind möglichst zu vermeiden; leider sind sie in der Salpetersäure immer enthalten; steigt der Gehalt über 3 %, so hat man im Spinnsaal Schwierigkeiten, da die Fäden leicht ein opakes, milchiges und glanzloses Aussehen erhalten.

Während die Kunstseidefabriken früher nur gute, langfaserige Wolle verwandten, mußten sie allmählich dazu übergehen, auch die Herstellungskosten ihrer Nitrierzellulose zu verbilligen. Abgesehen von der auf das rationellste durchgeführten Arbeitsteilung und Kontinuität in der Arbeit mußten deshalb auch die Rohmaterialkosten verbilligt werden. Zu diesem Zwecke ging man zu der Nitrierung von Linters und Kämmlingen über. Die Mischsäure zu verbilligen wurde nur dann gehen, wenn man mit der Nitriertemperatur heruntergiinge; die Folge davon wäre aber eine längere Nitrierdauer und demnach eine verminderte Produktivität der Einrichtung, weiterhin eine schlechtere Löslichkeit der Nitrozellulose und außerdem eine gesteigerte Viskosität des Kollodiums, welches wiederum die Verwendung eines höheren Druckes beim Filtrieren und Verspinnen zur Folge hätte; hierdurch wurde aber das Gegenteil vom Sparen erreicht. Geht man mit der Temperatur zu hoch, so erzielt man zwar eine kurze Nitrierdauer und ein leichtlösliches, dünnflüssiges Kollodium, müßte aber andererseits den schwerwiegenden Umstand mit in den Kauf nehmen, daß abgesehen von dem etwas vermehrten Verbrauch an Salpetersäure die Ausbeute an Nitrozellulose beträchtlich fiel, da bei erhöhter Temperatur sich in bedeutend größerer Menge Baumwolle unter Bildung von Xyloidinen auflöst, wobei der Gehalt an Untersalpetersäure ebenfalls anwächst und die Abfallsäure stark verunreinigt wird.

Deshalb bleibt man bei der Nitierung am besten auf dem Mittelwege und überschreitet die Temperatur von 50 Grad auf keinen Fall. Den Fabriken kostet heute die Nitrozellulose etwa 3 Mark per Kilogramm und sind diese Herstellungskosten nicht mehr zu verringern. In Betracht zu ziehen ist hierbei die notwendige starke Amortisation des ganzen Nitrierhauses. Wer einmal gesehen hat, wie das stärkste Holz, trotz allen sogenannten säurefesten Anstrichen in kurzer Zeit zu einer faserigen, weichen, gelblichen, mit der Hand abbröckelbaren Masse wird, wie sich alle Eisenteile, wie Dampfrohre u. dergl. mit dickem, einfressendem Roste überziehen, wird verstehen, daß die Lebensdauer eines Nitrierhauses bezw. seiner inneren Einrichtung nur eine kurze sein kann und daß viele und kostspielige Reparaturen ständig notwendig sind.



Im weiteren Verlauf der Fabrikation wird die frisch nitrierte Wolle auf einer Rutschbahn möglichst schnell in eine Aluminiumzentrifuge befördert, ausgeschleudert und im Holländer gewaschen. Letztere waren früher aus Holz. In neuerer Zeit werden gemauerte Holländer verwandt, deren Wände mit glasierten Tonkacheln verkleidet sind; diese sind natürlich viel haltbarer, als die Holzholländer. Ist die Wolle ausgewaschen, so wird sie gekocht und geschieht dieses am zweckmäßigsten in hölzernen Bottichen, die mit Doppelboden und Dampfschlange versehen sind. Die eisernen Kochgefäße, wie sie vielfach gebraucht werden, sind hierzu nicht nötig und vermehren nur die Amortisationskosten. Hat man in eisernen Töpfen nitriert, so muß die Wolle, um jede Spur von Eisen, das den Faden gelblich färben würde, zu entfernen, noch mit stark verdünnter Salzsäure behandelt werden. Die Salzsäure läßt sich verhältnismäßig gut mit reinem Wasser auswaschen. Die nasse Wolle wird bis auf 30 % Wassergehalt abgeschleudert und, sofern das Naßspinnverfahren angewandt wird, im Trockenhause bei 30 bis 40 Grad getrocknet. Die Heizung darf nur durch warmes Wasser erfolgen und bestehen strenge polizeiliche Vorschriften für die Einrichtung des Trockenhauses, welches isoliert und ziemlich weit von der Arbeitsstätte entfernt sein muß. Dieses bedingt wieder einen Zeitaufwand an Transportkosten und vermehrt den Grunderwerb.

Die Auflösung der Wolle geschieht in eisernen, mit Bronze ausgekleideten Trommeln, die in Drehung versetzt werden und pro Charge etwa 12 Stunden langsam rotieren, bis eine vollständige homogene Lösung entstanden ist. Das fertiggestellte Kollodium darf nur noch mit Bronze, Kupfer oder stark verzinnten Eisenteilen in Berührung kommen, da Kollodium auf Eisen lösend wirkt und ein etwaiger Eisengehalt außerordentlich schädlich für das Endprodukt, den fertigen Faden ist.

Das Kollodium wird aus den Lösegefäßen durch Druckluft in eiserne, mit einer Bronze- oder Kupferverschalung ausgekleidete Aufbewahrungsgefäße gedrückt, in denen es zur Entlüftung mehrere Tage sich selbst überlassen bleibt. Natürlich kann man die Entlüftung durch Vakuum nicht beschleunigen, da hierbei durch den Aether und Alkoholverlust sehr bald ein Dickwerden und Gelatinieren eintreten würde. Entlüftet man überhaupt nicht, oder nur zu kurze Zeit, so macht sich dieses bald im Spinnsaal bemerkbar. Es treten ständig Fadenbrüche auf, da die im Kollodium vorhandenen Luftbläschen beim Passieren der Düsenöffnungen den Faden unterbrechen.

Vor und während dem Entlüften wird das Kollodium 3—4 mal filtriert. Die Filtereinrichtungen sind verschieden und richten sich nach dem Druck, mit dem filtriert werden muß. Beim Naßspinnverfahren gebraucht man gewöhnliche Filterpressen, deren Platten aber nicht aus Eisen, sondern aus Bronze bestehen. Filtriert wird durch Flanell und Seidengaze. Die Kosten für das Filtermaterial machen im Laufe eines Jahres bemerkenswerte Summen aus. Es kommt dies daher, weil die Filtertücher, wenn sie einmal gebraucht sind, nicht mehr gereinigt werden können. Ich habe nach allen möglichen Verwendungszwecken für gebrauchte Filtertücher gesucht, ohne einen besseren zu finden, als sie unter dem Kessel zu verbrennen. Eine Reinigung würde ja mehr an Alkohol und Aether kosten als das Material wert ist. Also auch hierbei ist das Chardonnetverfahren im Nachteil, da man bei der Kupferseide die Filternetze durch Abbrennen und bei der Viskoseseide die Filtertücher durch einfaches Auswaschen reinigt.

Die Viskosität des Kollodiums muß regelmäßig gemessen werden. Als **Viskosimeter** braucht man die bekannte von **Cochius** angegebene Einrichtung, wonach die Viskosität durch die Zeit bestimmt wird, welche eine Luftperle von bestimmten Abmessungen braucht, um in einer Kollodiumsäule von bestimmter Höhe aufzusteigen. Eine Angabe über die Größe der nötigen Viskosität zu machen, ist natürlich unmöglich, da diese von der Art der Nitrierung sowie noch von einigen anderen Umständen abhängt, und fast jede Fabrik andere Anforderungen an die Höhe der Viskosität stellt. Gewünscht wird natürlich eine möglichst niedrige Viskosität, da hierdurch der Filtrier- und Spinndruck niedriger wird.

Abgesehen von der rationellen Arbeitsweise und möglichst sparsamen Verbrauch an Mischsäure bei weitgehender Regenerierung derselben konnte man die Hebel zur Verbilligung der Herstellung von **Chardonnet**seide am besten beim **Lösungsprozesse** einsetzen. Schon **Chardonnet** suchte zu sparen, indem er die Alkohol- und Aetherdämpfe, welche beim Spinnprozeß entstehen, durch konzentrierte Pottaschelösung und Schwefelsäure zu absorbieren suchte, ein Verfahren, das sich aber in der Folge nur wenig bewährte. **Chardonnet** bildete den Faden zuerst durch Einspritzen von Kollodium in Wasser; dann ließ er ihn nach Verwendung von hochkonzentrierten Lösungen, die zum Spinnen einen Druck von 50 und mehr Atmosphären bedürfen, an der Luft erstarren. Bis heute ist es nicht entschieden worden, welches Verfahren das beste ist, das sogenannte **Naß-** oder **Trockenspinnverfahren**. Die in letzter Zeit errichteten Fabriken haben nur das **Naßspinnverfahren** angewandt. Beide Verfahren haben etwas für sich, aber auch gegen sich. Das **Trockenspinnverfahren** ergibt eine sehr gute Seide und braucht, da feuchte Wolle angewandt wird, kein Trockenhaus, ferner, da die Lösung viel konzentrierter ist, weniger Lösungsmittel, ist in der Apparatur der Spinnmaschine viel einfacher und gestattet eine bedeutend größere Abzugsgeschwindigkeit des Fadens, ergibt demnach also eine relativ größere Produktion, es ist lange nicht so feuergefährlich wie das Naßspinnverfahren, da das Trocknen, wie erwähnt, überflüssig ist. Die Nachteile des Druckspinnverfahrens fallen aber auch stark ins Gewicht, so ist es sehr schwer, die Lösungsmittel, welche beim Erstarren des Fadens an der Luft sich verflüchten, wieder zu gewinnen. Es gibt hierüber eine Unmenge von Patenten, doch glaube ich kaum, daß auch nur ein einziges völlig zufriedenstellend arbeiten wird. Das Trockenspinnverfahren bedarf außerordentlich starker Apparaturen, da die dickflüssige ca. 20 %ige Nitrozellulose enthaltende Spinnmasse mit einem Druck bis zu 50 Atmosphären filtriert und versponnen werden muß. Letzterer Uebelstand, die Aufwendung eines hohen Druckes fällt beim Naßspinnverfahren vollständig weg. Die bedeutend dünnere ca. 6—8 %ige Nitrozellulose enthaltende Flüssigkeit benötigt zur Verarbeitung nur einen Druck von einigen Atmosphären. Da der Faden durch Einspritzen in Wasser gebildet wird, können die Lösungsmittel so angewandt werden, daß sie im Wasser durchgehends löslich sind, so daß sie aus dem Fällwasser später abdestilliert werden können. Das Spinnen an sich geht beim Naßspinnverfahren bedeutend langsamer vor sich.

(Fortsetzung folgt.)

Zur Kenntnis der Azetylzellulose.

Von Prof. Dr. A. Herzog.

(Mit 9 Originalmikrophotogrammen und 1 Diagramm.)

Gelegentlich verschiedener Untersuchungen über die Eigenschaften von Kunstseide aus Azetylzellulose machte ich in einem Falle die Beobachtung, daß die Doppelbrechung von in Canadabalsam eingebetteten Fasern im Verlaufe der Zeit erhebliche Aenderungen erfährt, die sowohl in der allgemeinen Lage der wirksamen Elastizitätsellipse als auch in deren Exzentrizität zum Ausdruck kommen (Höhe und Charakter der auftretenden Interferenzfarben). Leider führten alle Versuche, die auf eine Wiederholung dieser Beobachtung abzielten, zu keinem positiven Ergebnis; erst als ich grobe Fäden aus Azetylzellulose (Roßhaarersatzstoffe) in den Kreis meiner Untersuchungen zog, gelang es mir, die erwähnte Erscheinung wiederum, und zwar in besonders ausgeprägtem Maße zu beobachten. Im Verlaufe der Arbeiten konnte ich auch namhafte Aenderungen in der Struktur der längere Zeit aufbewahrten Azetylzellulosefäden feststellen, die höchstwahrscheinlich auf chemische Zersetzungen während der Lagerung zurückzuführen sein dürften. In Verfolg der schon früher begonnenen Arbeiten über die Eigenschaften von Roßhaarersatzstoffen,[1] studierte ich auch das optische Verhalten von Azetylzellulosefäden bei der Dehnung und Erwärmung und schließlich den Einfluß trockener und feuchter Hitze auf die Festigkeitseigentümlichkeiten dieser Fasern. Es sei mir nun gestattet, an dieser Stelle über die erzielten Versuchsergebnisse zu berichten.

I. Aenderungen im optischen Verhalten und in der mikroskopischen Struktur.

Wie bekannt, zeigen Fäden aus Azetylzellulose nur sehr schwache Doppelbrechung, die sich im Polarisationsmikroskop, je nach der optischen Dicke des untersuchten Objektes, im Auftreten niedriger Polarisationsfarben (1. Ordnung) zu erkennen gibt. Mit einem Gipsplättchen Rot I läßt sich ferner feststellen, daß der Charakter der Interferenzfarben erheblich von dem aller anderen Kunstseiden und Roßhaarersatzstoffe abweicht: Unter + 45° werden nämlich bei nicht zu altem Material Subtraktionsfarben, unter — 45° Additionsfarben beobachtet. Der durchaus subtraktive Charakter der Azetylzellulose in der + 45° Stellung geht auch aus den bezüglichen Angaben der nachfolgenden Tabelle I deutlich hervor. Im Verlaufe der Zeit erfährt jedoch der Faden insofern Aenderungen seiner optischen Eigenschaften, als die ursprünglich quer gestellte Elastizitätsellipse in eine zur Fadenlängsrichtung parallele Lage übergeht. In diesem veränderten Zustande stimmt sonach die Azetylzellulose bezüglich des Charakters der auftretenden Interferenzfarben mit den übrigen, zur Zeit bekannten Zellulosederivaten überein. Wie aus der Tabelle ersichtlich, werden nicht alle Teile der Faser gleichmäßig verändert; zumeist sind es die Kernteile, die von den Aenderungen am meisten betroffen werden. Ich stellte meine Untersuchungen an 32 verschiedenen Fadenproben an, gebe jedoch in der Tabelle mit Rücksicht auf die bequemere Uebersicht lediglich jene Daten wieder, die sich auf die gleichen Proben beziehen, die ich in der eingangs zitierten Arbeit behandelt habe. Im übrigen zeigten die anderen Proben das gleiche Verhalten, so daß von besonderen Einzelangaben abgesehen werden kann.

[1]) Kunststoffe, Jahrg. 1.

Tabelle I.

Probe [1])	Charakter der Interferenzfarben: ursprünglich			nach 2jähriger Aufbewahrung in Can.-Balsam		
	R	M	K	R	M	K
	(Orientierung des Fadens: + 45°).					
1	S	S	S	+A	A	A
2	S	S	−S	A	A	A
4	S	S	−S	+neutr.	A	A
5	S	S	S	S	+neutr.	A (sehr stark zersetzt; viel Längsrisse u. Flecken!)
6	S	S	−S	S	S	S, stellenweise A (Flecken!)
7	S	S	−S	−S	+A	+A
8	S	S	−S	A	A	A
10	−S	−S	−S	−S	−S	−S (nahezu neutral)
11	S	S	S	−S	−S	−S „ „

Es bedeuten:
A = Addition,
S = Subtraktion,
— = sehr schwach,
+ = sehr stark,
R = Randteil des Fadens,
K = Kernteil (Flächen) des Fadens,
M = Zwischen Rand und Fläche gelegener Teil des Fadens.

Nach entsprechend langer Aufbewahrung in Canadabalsam, ja selbst in Luft, können auch auffallende Veränderungen des Lichtbrechungsvermögens und der inneren Struktur der Fäden mikroskopisch festgestellt werden: Im Innern der Fäden fallen kugelig oder eiförmig gestaltete Partien von höherem Lichtbrechungsvermögen auf, die im Verlaufe der Zeit an Größe zunehmen und schließlich untereinander verschmelzen (Fig. 1 und 2). Die ursprünglichen Grenzen

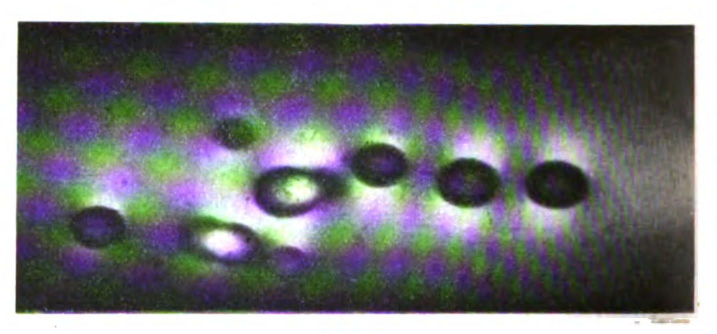


Fig. 1.

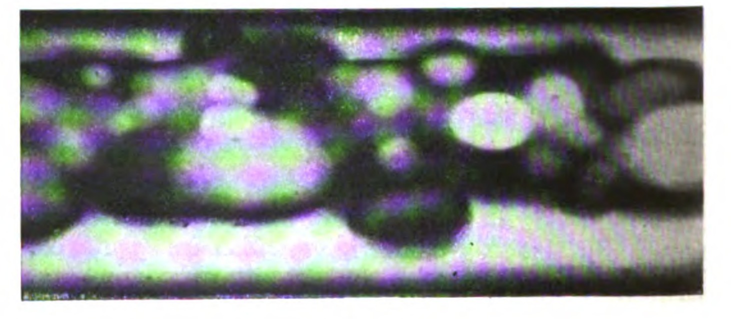


Fig. 2.

sind jedoch mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes noch immer deutlich zu erkennen. Letzteres leistet überhaupt bei der Sichtbarmachung der in Zersetzung begriffenen Stellen die wertvollsten Dienste; im gewöhnlichen Lichte sind die Unterschiede im Lichtbrechungsvermögen un-

[1]) Die Bezeichnung der Proben ist die gleiche wie in der Arbeit des Autors: Zur Kenntnis der Eigenschaften einiger Roßhaarersatzstoffe. Kunststoffe, I. Jahrg., 1911.

gleich schlechter und nur bei sorgfältigster Einstellung und Anwendung tunlichst engbegrenzter Beleuchtungskegel wahrzunehmen. Die optischen Veränderungen, die die Fäden nach und nach erfahren, sind so groß, daß in vielen Fällen nur die Randteile ihre ursprüngliche Beschaffenheit beibehalten. Schließlich werden aber auch diese vollständig umgewandelt (Fig 3, 4 u. 5). Der Uebergang zwischen veränderten und nicht veränderten Stellen ist, wie die Prüfung im Polarisationsmikroskop lehrt, ein sehr schroffer. Sehr häufig ragen die veränderten Teile mit zahlreichen Ausbuchtungen in den äußeren Fasermantel hinein (Fig. 4 und 5). Bei

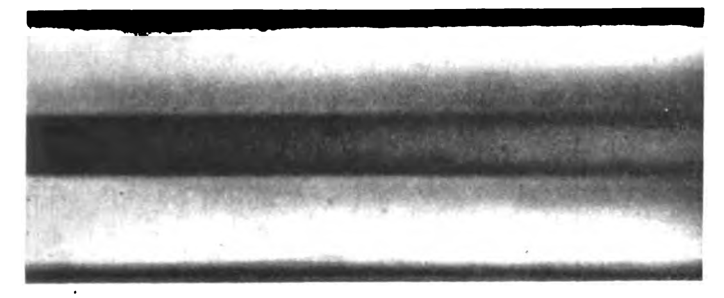


Fig. 3.

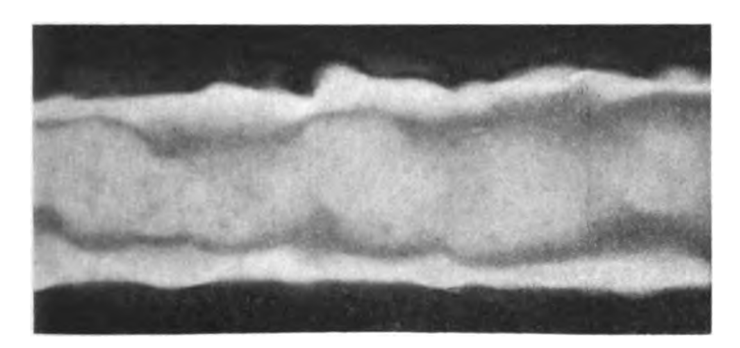


Fig. 4.

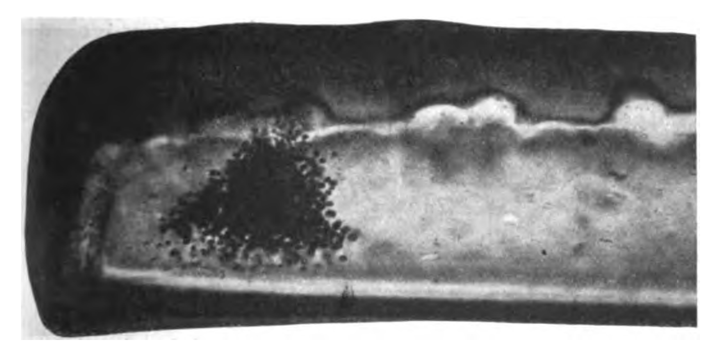


Fig. 5.

der Untersuchung im vollen Abbeschen Beleuchtungskegel läßt sich auch feststellen, daß mit der Aenderung des Lichtbrechungsvermögens eine gelbliche bis bräunliche Verfärbung des Fadens Hand in Hand geht.

Ausnahmsweise lassen einzelne Fäden nicht nur in entsprechenden Zwischenstellungen, sondern auch in den beiden Orthogonalstellungen Interferenzfarben erkennen. So beobachtete ich in einem Falle nach Einschaltung eines unter + 45° orientierten Gipsplättchens Rot I folgende Farben:

0° . . . . Indigo II (Addition)
90° . . . . Orange I (Subtraktion).

Das angegebene Verhalten beschränkte sich jedoch, wie besonders auf Längsschnitten festgestellt werden konnte, auf eine zwischen Rand und Kern gelegene mittlere Fadenzone. Rand und Kern blieben in den Orthogonalstellungen neutral, d. h. sie gaben unter Verwendung eines verzögernden Gipsplättchens den roten Gipsgrund unverändert wieder. Dieses Verhalten spricht für einen tangential schiefen Verlauf der wirksamen Elastizitätsellipse in den zwischen Kern und Mantel gelegenen Fadenteilen.

Die angegebenen optischen Unterschiede, welche verschiedene Stellen des Azetatroßhaares in der Längsansicht aufweisen, machen sich in einzelnen Fällen auch auf Querschnitten bemerkbar. So beobachtete ich, um einen speziellen Fall anzuführen, bei Nr. 3 der Tabelle I eine zentrale und zwei ringförmige, durch je eine neutrale Schichte getrennte Zonen, die nach Einschaltung eines Gipsplättchens Rot I folgendes Verhalten zeigten:

Teil des Querschnittes	In den Quadranten I und III (+ 45°)	In den Quadranten II und IV (—45°)
Zentrum	Orange I (Subtr.)	Indigo II (Addit.)
1. Ringzonne	Rot I (Neutral)	Rot I (Neutral
2. „	Indigo II (Addit.)	Orange I (Subtr.)
3. „	Rot I (Neutral)	Rot I (Neutral)
4. „ (äußere Begrenzung)	Orange I (Subtr.)	Indigo II (Addit.)

Die den Schwingungsrichtungen des Nicols entsprechenden Kreuzbalken des Fadenquerschnittes gaben, ebenso wie die neutralen Ringzonen, den roten Gipsgrund unverändert wieder. Vgl. auch Fig. 6, die allerdings der charakteristischen Farben entbehrt. Aus den gemachten Angaben geht hervor, daß die wirksame Elastizitätsellipse in den angeführten Zonen eine verschiedene Orientierung aufweist. Im zentralen Teil ist ihre Längsachse tangential, im mittleren Ring radial und im Mantel wiederum tangential gelagert.

In vielen Fällen konnte beobachtet werden, daß die oben erwähnten kugeligen Gebilde im Innern der Fäden durch einen Riß in zwei, annähernd gleich große Teile zerfallen; nicht selten zerklüften sie auch in zahlreiche Teile. Die Zerklüftung geht, wie sich besonders gut an Canadabalsampräparaten feststellen ließ, in einer zur Fadenachse parallelen Richtung vor sich. Vergl. Phot. 7 und 8. Manchmal wird die Faser durch einen einzigen Riß der Länge nach in 2 Teile gespalten. Fig. 9.

Mit Rücksicht auf die großen Unterschiede, welche die von mir geprüften Azetylzellulosefäden diesbezüglich gezeigt haben, nehme ich an, daß für die Veränderungen folgende Umstände maßgebend sind:

1. Die Art des Veresterungsvorganges bei der Herstellung der Azetylzellulose;
2. der Spinnprozeß und insbesondere die Natur und Einwirkungsdauer des angewandten Fällungsbades;
3. der Haspel- und Trockenvorgang;
4. die Einwirkung verschiedener, aus dem Fällungsbade stammenden, also unvollständig entfernten Substanzen auf den fertig gebildeten Faden;
5. die Natur des Einschlußmediums (Canadabalsam, Wasser, Luft etc.);
6. spontane chemische Zersetzungen des Azetylzelluloseesters.

Da die Veränderungen, die der Azetatfaden im Verlaufe der Zeit erleidet, stets auch von namhaften Schwächungen der Festigkeit begleitet sind, liegt es sicherlich im wohlverstandenen Interesse aller Erzeuger von Azetatfäden und -Films den angegebenen vermeintlichen Ursachen weiter nachzugehen. Bei den großen Vorzügen der Azetylzellulose gegenüber anderen Rohstoffen der Kunstfadenindustrie wäre dies nur mit Freuden zu begrüßen!

(Fortsetzung folgt.)



Neue Anwendungsgebiete des Cellons.*)

Von Dr. A. Rost.

Wer die Geschichte der Kunststoffe, das heißt derjenigen Erzeugnisse der Technik, mit deren Hilfe es gelungen ist, Naturprodukte auf künstlichem, meist rein chemischem Weg nachahmen, verfolgt, der wird ganz allgemein die Bemerkung machen, daß diese Entwicklung in ganz anderen Bahnen verlaufen ist, als man bei Beginn der betreffenden Fabrikation angenommen hatte. Die prächtigen glänzenden, in allen Farben des Regenbogens schillernden Fäden und Gespinste, mit welchen auf der Weltausstellung zu Paris zum erstenmal Graf Chardonnet den Beweis erbrachte, daß es möglich sei, Baumwolle in Seide zu verwandeln, lösten wohl in jedem Beschauer das Gefühl aus, daß nunmehr die Tage der Seidenraupenkultur ebenso gezählt seien wie diejenigen des Krapp-Baues und daß in kurzer Zeit die gläsernen Spinndüsen der Fabriken und nicht wie bisher die Körper von Lebewesen das Material für all die Seidenkleider, Seidentülle, Seidengewebe bilden würden, welche in der heutigen Kulturwelt eine solche bedeutende Rolle spielen. Seitdem ist mehr als ein Dezennium vergangen; neben der Chardonnetseide sind neue, der Naturseide noch mehr ähnelnde Kunstseiden, die Glanzstoffe, die Viskoseseide und andere entstanden. Die Produktion der Kunstseide beträgt allein in Deutschland mehr als 10 000 kg pro Tag und trotzdem dürfte nicht ein einziges Kleid, nicht ein einziger Schleier aus reiner Kunstseide getragen werden. Das neue Material hat sich trotz seiner Seidenähnlichkeit ganz neue, ganz andere und viel umfangreichere Anwendungsgebiete erobert wie die Naturseide, ohne dieser in ihrem Absatze wesentlichen Abbruch zu tun. Das Beispiel der Kunstseide ist typisch für die anderen Kunstprodukte, ganz gleichgültig welcher Art sie sind, soweit sie nicht, wie beispielsweise Alizarin, Indigo, Theobromin, Jonon und andere mit den Naturerzeugnissen vollkommen oder wie der Kampfer fast vollkommen identisch sind. So hat beispielsweise das Kunsthorn Galalith, welches nach den Ideen der Erfinder und den ersten Bestrebungen der Fabrik hauptsächlich als Ersatz des Naturhorns zur Herstellung von Kämmen und ähnlichen Gegenständen bestimmt war, sein Hauptanwendungsgebiet als Ersatz von Elfenbein, von Steinnuß, von Holz und gar von Mineralien, wie Onyx und Marmor gefunden. So hat das Kunstharz Bakelit, welches in erster Linie die Kopale und den Bernstein ersetzen sollte, besonders in der Stock- und Schirmindustrie sowie in der Knopffabrikation Fuß gefaßt, in welcher die Naturharze wohl nur ausnahmsweise Verwendung finden.

Der Grund hierfür liegt vor allem darin, daß diese Ersatzprodukte trotz aller äußeren Aehnlichkeit mit den Naturstoffen immerhin gewisse Unterschiede in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten zeigen, die sie nicht unter allen Umständen als „Ersatz“ erscheinen lassen, zum Teil aber gerade Fehler der Naturstoffe aufheben und hierdurch neue Verwendungsmöglichkeiten erschließen.

* Cellon nicht brennbares Celluloid) hergestellt nach den Patenten Dr. Eichengrün von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff A.-G. Köln a/Rh.

Diese Erscheinung zeigt sich nicht nur bei den Ersatzpräparaten der Naturprodukte, sondern auch bei denen der bereits vielfach an Stelle der letzteren benutzten Kunststoffe und ist in besonderem Maße bei dem neuesten Gliede dieser Klasse, beim Cellon, dem nicht oder nur wenig brennbaren Zelluloid, zutage getreten.

War das Cellon infolge seines ausgesprochenen Zelluloidcharakters in erster Linie bestimmt, das Zelluloid überall da zu ersetzen, wo dessen Feuergefährlichkeit einen besonderen Uebelstand bildete, also vor allem bei den Zelluloidgegenständen des täglichen Gebrauchs, den Kämmen, Bürsten, Schalen, Schirmgriffen, Kinderspielzeugen usw., so haben doch neben seiner Ungefährlichkeit gerade die Eigenschaften, durch die es sich vom Zelluloid besonders unterscheidet, dazu geführt, ihm Gebiete zu erschließen, für welche Zelluloid gar nicht oder nur in beschränktem Maße, vor allem aber auch nur in beschränkten Abmessungen in Frage kam.

Letzteres gilt insbesondere von der Automobilindustrie, bei welcher bisher Zelluloid das einzige Ersatzmaterial für Glasscheiben war, die bekanntlich als zerbrechlichster Teil der Karosserie die größte Gefahrenquelle für die Insassen selbst bei Unfällen leichter Natur bilden. Die Verwendung des Zelluloids hat sich jedoch in bescheidenen Grenzen gehalten und sich im allgemeinen auf Schutzscheiben vor dem Führersitz und auf kleine und kleinste Fensterchen in den Sommerverdecken beschränkt und beschränken müssen. Denn nicht nur die leichte Entzündlichkeit des Zelluloids, sondern vor allem der Umstand, daß dasselbe fast explosionsartig mit heißer Stichflamme verbrennt, würde die Anbringung großer und zahlreicher Zelluloidscheiben in einem Automobilverdeck — und das Gleiche gilt für Bootverdecke, Wagen, Zelte usw. — zu einer steten Gefahr für die Insassen machen. So könnte ein unvorsichtig gehandhabtes Streichholz, die Berührung der Scheibe mit einer glimmenden Zigarre geradezu eine Katastrophe herbeiführen, weil die Stichflamme einer Zelluloidscheibe unfehlbar auch alle anderen Scheiben augenblicklich entzünden würde.

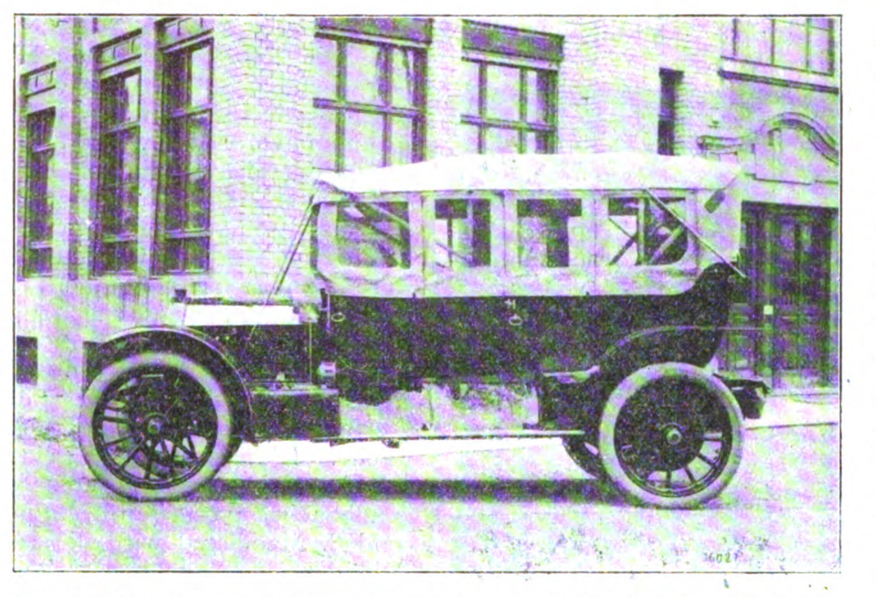


Abb. 1. Biegsame Cellonscheiben im Sommerverdeck einer Daimler-Karosserie.

Hier waren die nicht feuergefährlichen Cellonscheiben das gegebene Mittel, um nicht nur das Zelluloid in seiner bisherigen Verwendungsweise zu ersetzen, sondern vor allem auch um die Anbringung vieler und großer Fenster in den Seiten- und Rückteilen der Verdecke (Abb. 1), ja diejenige ganzer durchsichtiger Seitenwände und vorhangartiger oder aufrollbarer durchsichtiger Regenschutzwände vor und neben dem Führersitz zu gestatten. Ferner ermöglichen die starken Cellonscheiben von $1^1/_2$ u. 2 mm dicke den Ersatz der Fenster aus dünnem, leicht zerbrechendem und so häufig zerbrochenem Glase in den Autodroschken und den Postautomobilen. Sehr wesentlich für die letztere Verwendungsart kommt die große Zähigkeit und mechanische Festigkeit des Cellons in Frage, welche selbst bei großen Flächen (die Cellonscheiben werden bis zu 8/10 Quadratmeter Größe

hergestellt), ein Zerbrechen fast vollkommen, eine Beschädigung der Passagiere durch etwaiges Zerbrechen vollkommen ausschließen. Von den Zelluloidfenstern unterscheiden sich diese Cellonscheiben nicht nur durch die Ungefährlichkeit, sondern auch durch den Umstand, daß ein Gelbwerden durch den Einfluß des Sonnenlichtes infolge des Fehlens der Nitrogruppen nicht eintritt und daß Cellon wesentlich weicher wie Zelluloid ist, eine mehr lederartige Beschaffenheit bei vollkommener Durchsichtigkeit besitzt und sich deshalb mit Leichtigkeit in die Stoffbahnen der Verdecke einnähen, sowie sich selbst fast wie ein Gewebe rollen, falten und biegen läßt.

Bildet Cellon in der Automobilindustrie immerhin nur einen „Ersatz“ des in der ersteren bereits gebrauchten Zelluloids, so bedeutet es für die jüngste Industrie, den Flugzeugbau, ein neues Material, welches bis dahin vollkommen gefehlt hatte und für welches weder Zelluloid, noch Glas, noch Gelatine noch irgend ein anderes Produkt in Frage kommen konnte.

Die erste praktische Verwendung im Luftschiffbau fanden die Cellonscheiben — und zwar auf direkte Anordnung des Grafen Zeppelin - als Fenster in den Kabinen der „Zeppeline“ und als Wandschutz in den Gondeln derselben. (Abb. 2 u. 3.) Speziell als beweglicher durchsichtiger Windschutz ist Cellon vor allem in Form der mechanisch sehr widerstandsfähigen Platten von 2 bis 3 mm Stärke für die Lenkballons fast aller Heeresverwaltungen schnell in Aufnahme gekommen, zum Teil sogar auch als Baumaterial der Seitenwände, welches vom Innern der Gondeln aus einen Ausblick nach Aussen und unten gestattet und den Vorzug besitzt, wesentlich leichter zu sein, wie Aluminium. Aehnlich war auch die Verwendung im Aeroplanbau, in welchem die Cellontafeln als Schutzscheibe für Flieger und Passagier, vor allem als Fenster der Passagierkabinen angewandt wurden, wie sie die Rumplertauben auf der „Ala“ zu Berlin, die Farman - Karosserieen (Abb. 4) im Pariser Aerosalon und vor allem die vollkommen geschlossenen Avro - Flugmaschine (Abb. 5) zeigen. Zuweilen wurden auch die Scheiben unter dem Sitz des Fliegers oder in den Tragflächen selbst angebracht, was sich infolge der Möglichkeit, die biegsamen Cellonplatten einfach in den Stoff einzunähen, leicht ausführen ließ, um so dem Flieger einen freien Blick nach unten ohne Unterbrechung der Tragflächen zu gewähren. Naturgemäß fehlt es auch nicht an Versuchen, die Tragflächen ganz aus Cellon-Transparent herzustellen und zwar wurden dieselben bereits im Jahre 1910 u. a. von Professor Reißner in Aachen angeregt und von verschiedenen Seiten auch von Militärverwaltungen wiederholt. Doch haben diese Versuche zu einem entgültigen Resultat noch nicht geführt, und auch nicht führen können, da Cellon, wie jedes plastische Material, immerhin von einem festen Gewebe in seinen Eigenschaften sehr wesentlich verschieden ist.

Abb. 2. Cellonschutzscheiben in der Gondel des Zeppelin-Luftschiffes „Hansa“.

Abb. 3. Cellonscheiben im Passagierraum des Zeppelin-Luftschiffes „Hansa“.

In weit höherem Maße wie bei der Verwendung in Form durchsichtiger Scheiben hat sich aber Cellon für die Aviatik als wertvoll erwiesen in Form seiner Lösungen, der Cellon-Aeroplanlacke, die auf die Tragflächen der Aeroplane aufgestrichen, auf denselben einen emailleartigen Ueberzug erzeugen. Erwiesen sich doch gerade auf diesem Gebiet die vorhandenen für Luftschifffahrtzwecke gebräuchlichen Stoffe, die gefirnißte Seite, der geölte Baumwollstoff und die gummierten Gewebe als unzureichend, da sie teils nicht die genügende Festigkeit besaßen, teils durch den hohen Luftdruck und die starke Beanspruchung nachgaben und bald Falten und Beulen bildeten, teils durch das Rizinusöl der Motoren, durch Benzin und nicht zum wenigsten durch Witterungseinflüsse stark angegriffen wurden.

Hier fehlte tatsächlich ein Material, welches den neuen Beanspruchungen, wie sie das neue Gebiet mit sich brachte und von deren Erfüllung der Erfolg geradezu abhängig war, gewachsen war und dies neue Material bot sich im Cellonlack. Die mit Cellon überzogenen Stoffe zeigen nämlich eine Widerstandsfähigkeit gegen Einflüsse der verschiedensten Art, wie sie sich wohl bei keinem anderen Dichtungsmittel finden. Sie sind vollkommen wasserdicht und in hohem Grade gasdicht, sie werden weder durch Fette noch Oele, selbst nicht durch das auch das Zelluloid erweichende Rizinusöl, auch nicht durch Terpentin, Benzol, Benzin oder Petroleum, die bekanntlich Gummi stark angreifen, und auch nicht durch Seife beeinflusst, so daß eine leichte Reinigung der Oberfläche stets möglich ist. Vor allem aber bilden sie auf den Tragflächen der Aeroplane eine solch glatte Oberfläche, daß die Luftreibung und damit der Luftwiderstand wesentlich verringert wird, um so mehr, als die Tragflächen durch die versteifende Cellonschicht an sich schon gespannt und glatt gehalten werden.

Diese ins Auge fallenden Unterschiede vor den bisherigen Imprägnierungsmitteln führten dazu, daß schon im Anfang des Jahres 1911 die führenden Aeroplanfabriken, wie „Albatros", „Rumpler", „Harlan", „Euler" und andere zur Verwendung der Cellonlacke übergingen, anfangs zaghaft, indem zuerst der altgewohnte gummierte Ballonstoff zum Schutze der Gummierung mit einer Cellonschicht

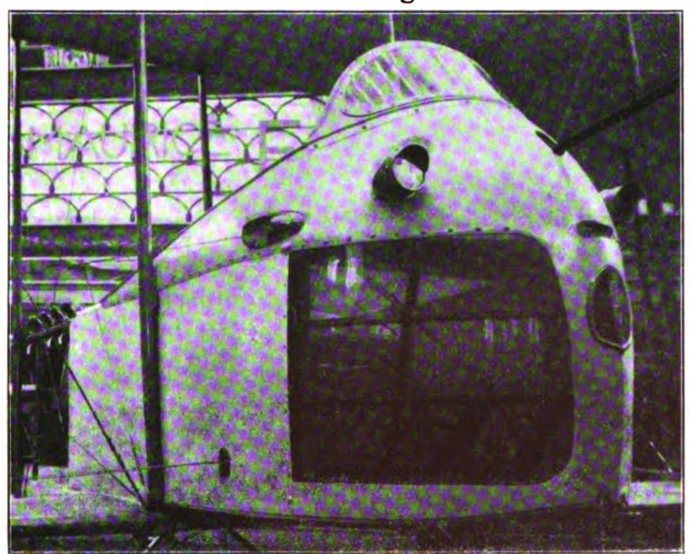


Abb. 4. Der neue Torpedo-Windschutz von Maurice Farman mit eingebauten Laternen und Beobachtungsfenstern aus Cellon.

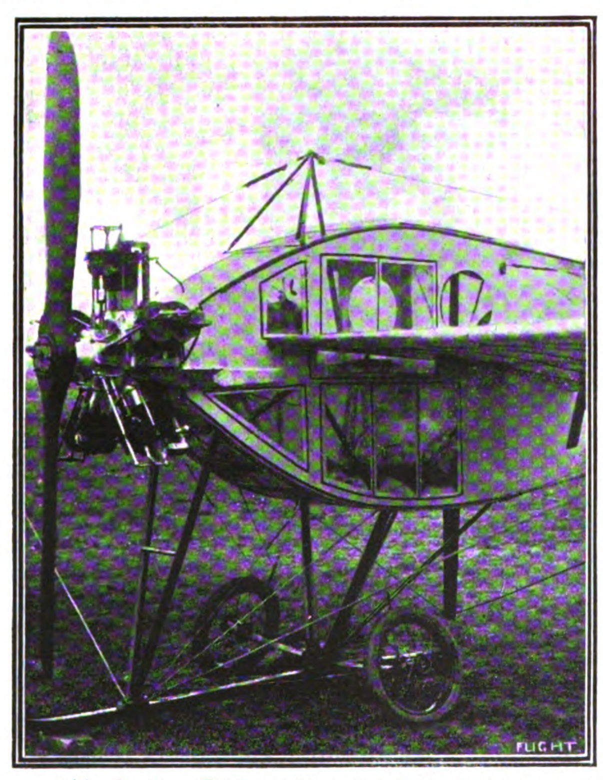


Abb. 5. Avro-Flugmaschine mit Cellonfenstern.

überzogen wurde, dann unter Ersatz des Gummistoffes durch einen einfachen, nicht imprägnierten Baumwollstoff und schließlich unter Anwendung eines starken Leinwandgewebes, welches durch eine Lackierung mit dem Cellonäroplanlack auf dem Flugzeug selbst mit einem emailleartigen glatten außerordentlich zähen Film überzogen wird. Ein wesentlicher Vorzug dieser Emaillierung mit Cellon ist einerseits die Erzielung einer mechanisch sehr festen glatten Oberfläche und andererseits eine gerade für Flugzeuge so wichtige Erhöhung der Zerreißfestigkeit. Diese beruht hauptsächlich darauf, daß die Cellonlösungen infolge ihrer auffallenden Viskosität nur wenig in die Gewebe eindringen und in der Hauptsache vielmehr auf der Oberfläche derselben zu einem zähen, zusammenhängenden Film, zu einer Art plastischer Emaille auftrocknen. Während bei einer einfachen Appretur, wie beispielsweise mit Stärke, bei welcher ebenfalls die Gewebe gesteift und gespannt werden, die Zerreißfestigkeit ganz bedeutend abnimmt, so daß ein einmal eingerissenes gestärktes Gewebe mit Leichtigkeit vollkommen durchzureißen ist, tritt bei cellonierten Geweben der gegenteilige Effekt ein, da nicht nur die Maschen miteinander durch ein zähes Medium verbunden werden, sondern durch die Emaillierung tatsächlich eine Doppelschicht von Gewebe und dem an sich schon außerordentlich widerstandsfähigen Cellonfilm entsteht. Während ein Baumwollgewebe durch die Gummierung in Bezug auf seine Zerreißfestigkeit kaum beeinflußt wird, eine Leinölimprägnierung dieselbe aber fast um 10 Proz. herabsetzt, wird sie durch die Cellonierung ganz bedeutend und zwar um fast 50 Proz. gesteigert, wie aus folgenden von dem Flugtechniker Dr. Quittner erhaltenen Messungsresultaten hervorgeht.

Bezeichnung des Stoffes	Richtung des Zugs	Breite der Probe mm	Länge der Probe mm	Reißlast bez. a. 1 kg	d. Probe m Breite kg
roh	Kette	50	100	35.5	710
	Schuß	50	100	43.5	870
mit Cellon-Emaillit lackiert	Kette	50	100	52.5	1050
	Schuß	50	100	66.5	1330

Da man durch diese beträchtliche Vergrößerung der Festigkeit in der Lage war, relativ leichte Gewebe zu benutzen, da die Cellonierung selbst infolge des geringen spezifischen Gewichtes des Cellons das Gewicht der Tragflächen nur um etwa 50 Gramm pro qm erhöht, da im Gegensatz zu Gummistoff weder Wasser noch Oel aufgesaugt und zurückgehalten werden, da sich durch die glatte und gespannte Oberfläche der Luftwiderstand ganz wesentlich verringert und zwar um annähernd 20 Proz., da ferner die Cellonierung mit Leichtigkeit mit Hilfe eines einfachen Pinsels ausgeführt werden kann, und in kürzester Zeit, in 1 bis höchstens 2 Stunden vollkommen trocken ist, da man weiterhin den Cellonschichten jede beliebige Färbung erteilen kann, so ist es zu verstehen, daß diese neue Methode sich in ganz überraschender Weise allgemein eingeführt hat, und daß wohl $^9/_{10}$ der Aeroplane in allen Ländern nunmehr mit Cellon-Aeroplanlack oder analogen (nach demselben Grundprinzip und aus demselben Grundstoffe hergestellten) Lacken überzogen werden. Diese werden der emailleartigen Beschaffenheit der Cellonschicht wegen in Deutschland als Cellon-Emaillit bezeichnet und von der Firma Dr. Quittner in Berlin-Schöneberg fabrikmäßig hergestellt.

Tatsächlich sind ausnahmslos alle Weltrekorde des letzten Jahres auf mit cellonartigen Lacken emaillierten Apparaten gewonnen worden und daß hierbei die Cellonierung einen nicht unwesentlichen Anteil und insbesondere eine deutliche Wirkung auf die Fluggeschwindigkeit ausgeübt hat, das haben insbesondere die englischen Fachblätter bei der Gewinnung der Michelin Cup durch Cody und die deutschen flugtechnischen Zeitschriften bei den Siegen Hirths im oberrheinischen Fluge und im Fluge „Wien—Berlin" ausdrücklich anerkannt.

Die Eigentümlichkeit des Cellons, daß es möglich ist, die Eigenschaften der Cellonschichten, ihre Widerstandsfähigkeit gegen verschiedene Agentien und vor allem auch ihre Biegsamkeit und Härte in weiten Grenzen zu ändern, haben es ermöglicht, dem Cellon eine Reihe neuerer Gebiete zu erschließen, deren Aufzählung hier zu weit führen dürfte. Doch geht aus einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung seitens der Generaldirektion der Königlichen Museen in Berlin hervor (Prof. Dr. Rathgen, Zeitschrift für Museumskunde, Januar 1913), welch eigenartige und unerwartete Anwendungsgebiete das Cellon bereits jetzt gefunden hat, so daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß Cellon analog den übrigen Kunststoffen mit der Zeit wohl eine größere Bedeutung als neues Material mit neuen besonderen Eigenschaften, wie lediglich als ungefährlicher „Ersatz" des Zelluloids erlangen wird.

Die Entwicklung der Sulfit- und Natron-Zellstoffindustrie.

Von Dr. Arthur Klein. (Schluß.)

Die meisten dieser Apparate sind aus der chem. Großindustrie und der Zuckerindustrie ohne prinzipielle Veränderung übernommen worden, ähnlich wie die zum Kaustizieren verwandten Mischer z. B. von Hargreaves und die Kalkschlammfilter von Rossage und Shanks zuerst in der chem. Großindustrie verwendet wurden und dann mit den Zellulosebetrieben entsprechenden Aenderungen auch in den Natronzellstoffbetrieben Eingang fanden.

Der erste chemische Fortschritt der Wiedergewinnung war, daß man anstatt Aetznatrons zum Ersatze von Natronsalzverlusten aus Soda und Aetzkalk erzeugte kaustische Natronlösung verwandte, der zweite und viel wichtigere Fortschritt war die Verwendung von Glaubersalz zu diesem Zwecke, aus welcher Verwendung sich das heutige Sulfatverfahren als Abart des Natronverfahrens entwickelte. 1867 hat J. B. Biron (amerik. Patent 67941) schon alkalische Sulfide und Kalksulfid, 1871 A. K. Eaton (amerik. Patent 119224) Natriumsulfit zum Aufschließen von Pflanzenstoffen empfohlen. 1882 hat Helbig (D. R. P. 25485) Natriumsulfid zu diesem Zwecke patentiert. C. F. Dahl hat etwa gleichzeitig mit Helbig, dadurch, daß er durch Glaubersalz den Verlust an Natronsalzen bei der Wiedergewinnung ersetzte, die Kochlaugen, die an Natriumsulfid reich sind, aber dabei auch Natriumsulfit enthalten, eigentlich erst in die Industrie praktisch einführen können und das Sulfatverfahren begründet.

Stroh hat 1800 Mathias Koops zu weißem Papier probeweise verarbeitet, nach dem amerikanischen Zensus-Bureau soll 1849 zu Springfield (Mass.) schon aus Stroh weißes Papier in größern Mengen erzeugt worden sein, aber erst 1854 hat Charles Mellier ein brauchbares Verfahren erfunden, das noch heute Verwendung findet. 1901 hat W. Schacht sulfitierte alkalische Kochlaugen, E. Nemethy hat Magnesiumbisulfit und Dietz zuerst Aufschließen mit Flußsäure nachher Kochen mit doppeltschwefligsaurem Kalk empfohlen.

In der Espartofabrikation, die Th. Routledge 1856 einführte, arbeitet man mit unbedeutenden Aenderungen nach dem Jahrzehnte alten Verfahren.

Wenn nun die Sulfit- und Natronzellstoffindustrien miteinander verglichen werden, fällt einem der rasche Fortschritt der Sulfitindustrie auf, während die Natronindustrie bis in die letzten Jahre ziemlich wenig an Ausbreitung gewann. In letzter Zeit kam die Natronindustrie zu größerer Bedeutung durch Einführung des „Kraftstoffes“. Daß die Sulfitindustrie so rasch an Bedeutung gewann, ist zum großen Teile auf die besseren Ausbeuten zurückzuführen, denn von ca. 55% Zellulose, die nach Hugo Müller im Holze vorhanden sind, können nach dem Sulfitverfahren 45 bis 48%, nach dem Sulfatverfahren 35—38%, und nach dem Sodaverfahren nur 30—35% gewonnen werden. Von 50—55% Zellulose (Croß und Bevan und H. Müller) im Stroh werden 40—42% gewonnen.

Während also das Sulfitverfahren Holz mit etwa 15% Verlust der vorhandenen Zellulose verarbeitet, gehen bei Stroh, wo beim alkalischen Verfahren auch schwächere Laugen verwendet werden, als beim Holze, 20% der Zellulose, die im Stroh enthalten ist, verloren und beim Sulfat-Holzzellulose-Kochen gehen 30%, bei der Sodaholzzellstofferzeugung 35% verloren.

Daß schwächere Laugen weniger Zellulose zerstören, beweist außer den Laboratoriumsversuchen das Espartokochen, wo nur 1—2% von ca. 50% Zellulose verloren gehen und daß kürzere Kochzeit in Verbindung mit Verringerung der Alkalität auch höhere Ausbeuten ergeben, zeigt die Kraftstoffabrikation, wo etwa die gleichen Ausbeuten erzielt werden, wie beim Sulfitverfahren.

In der Sulfitfabrikation hat die Empirik sehr viele Erfolge erzielt, der mechanisch-technische Teil ist vorzüglich durchgebildet worden, aber der chemische Teil ist von besserer Laugenerzeugung und Fortschritten der Bleicherei abgesehen, wenig entwickelt worden. Die Verbilligung der Erzeugung ist nur durch Massenerzeugung und Verbesserung der Qualität und bessere Wärmeausnützung besonders durch Zwischendampfverwertung möglich geworden.

Erhöhung der Ausbeuten durch Aenderung der chemischen Vorgänge, die Verwertung der nutzbaren Stoffe der Sulfit-Ablaugen sind noch immer nicht gelungen. Die Spirituserzeugung hat auch dort, wo Steuergesetze es nicht behindern, nicht die raschen Fortschritte gemacht, die erwartet worden sind, die Verwertung in der Landwirtschaft und Viehzucht, sowie zu Gerbzwecken ist auch durchaus noch nicht gesichert. Den Fabriken, die unter Ablaugeschwierigkeiten leiden, ist es deshalb auch nur ein geringer Trost, daß Vogel schon bei 500-facher, Klason bei 1000-facher, gegen die von Mitscherlich geforderte 2000-fache Verdünnung im Vorfluter die Ablaugen als unschädlich bezeichnen.

Beim Natronverfahren sind Ablaugenschwierigkeiten selten. Die Wiedergewinnung der Natronsalze bietet weiter keine besonderen Schwierigkeiten, wenn der Brennstoff, der zur Wiedergewinnung nötig ist, nicht zu teuer ist. Martin Griffin gibt an, daß er 1891 bei der New-York und Pennsylvania-Company im Jahresdurchschnitt 89,11% der Natronsalze wiedergewonnen hat, wobei einzelne Monate eine Wiedergewinnung bis 95% hatten. Die Verluste gibt er mit 2—3% beim Waschen, mit 3/4 bis 1% beim Kaustizieren und Schlammauswachsen und 2—3% als Schornsteinverluste an. Zufolge der Vervollkommnung der Wiedergewinnungsanlagen und der Einführung des Kraftstoffes ist das Natronverfahren nach längerm Stagnieren wieder bei Neuanlagen häufiger angewendet. Das Natronverfahren hat den Vorzug, daß alle Faserstoffe nach diesem verarbeitet werden können, währenddem beim Sulfitverfahren die stark harzhaltigen und gerbsäurehaltigen Pflanzenstoffe und stark chlorophylhaltige Stoffe nicht gut verarbeitet werden können. Hingegen ergibt das Sulfitverfahren bessere Ausbeuten und ist Sulfitstoff auch ungebleicht schon weiß, ermöglicht also helle und feurige Töne bei den aus Sulfitstoff hergestellten billigen Papieren. Im Gegensatz zu den Sulfitpapieren ist bei den aus Natronstoff hergestellten Papieren durchwegs eine verhältnismäßig bessere Dehnung zu beobachten.

Zur Halbzellulosegewinnung eignet sich das Natronverfahren auch eher wie es bei dem Verfahren ersichtlich ist, welches von den Grafen Henckel von Donnersmarck zum Patent angemeldet worden war, während das von E. Bergerhoff patentierte Verfahren bei Verwendung von Sulfitlösung wegen Klebrigkeit des Stoffes große Schwierigkeiten verursacht hat.

Beim Natronverfahren hat man beobachtet, daß bei genügendem NaOH-Gehalt, aber zu wenig $NaCO_3$ in der Kochlauge harter dunkler Stoff, der gut bleichfähig ist, gewonnen wird und die Ausbeute eine gute ist. Bei zu viel NaOH und wenig Na_2CO_3 ist eine

geringe Ausbeute beobachtet und auch festgestellt worden, daß ein sehr kurzer, dabei aber trotzdem manchesmal sehr schwer bleichbarer Stoff anfällt.

Beim Sulfatverfahren ist festgestellt worden, daß Sulfide auch aufschließend wirken. Aus den vorstehend mitgeteilten Tatsachen, die beim reinen Natronverfahren beobachtet werden ist ersichtlich, daß auch Na_2CO_3 die Aufschließungsprozesse unterstützt, für Na_2SO_4 ist eine gleiche Wirkung beim Sulfatverfahren beobachtet worden und Rinmann hat gezeigt, daß auch andere Natronsalze die aufschließende Wirkung der eigentlichen Reagentien $NaOH$ und Na_2S unterstützen.

Nachdem bei derartigen Lösungen, wobei die Alkalität der Kochlaugen nicht zu scharf sein braucht, eine bessere Ausbeute erzielt wird, erscheint es nicht unmöglich, daß auf diesem Wege auch neue Verfahren ausgearbeitet werden können, durch welche eine bessere Ausnützung des Holzes, das ja heute quantitativ der wichtigste Rohstoff ist, aber auch anderer Rohstoffe der Zellulosefabrikation erreicht werden. Bei den bestehenden Verfahren kann ebenfalls angenommen werden, daß Verbesserungen erfolgen werden, sei es durch Anwendung schwächerer alkalischer Laugen oder schwächerer Sulfitlösungen und daß auch eventuell mit geringeren Temperaturen gearbeitet werden wird, wenn die dadurch bedingte Mehraufstellung von Kochern und damit im Zusammenhang die größern Amortisationen, die aufgebracht werden müssen, ausgeglichen werden durch die bessere Ausnützung des Rohstoffes.

Erzeugung von Halbzellulose, wie sie fabrikationsmäßig schon jetzt nach den Verfahren, die von Henckel und Bergerhoff zum Patent angemeldet wurden, geschieht, hätte dann eine bedeutende Zukunft, wenn es gelingt, durch Einführung bestehender oder neuer Verfahren eine weiße Halbzellulose zu erzeugen, die bei guter Stoffausbeute nicht Doppelmanipulationen, besonders zweimaliges Kochen erfordert, was wegen des doppelten Anheizens und dadurch höheren Brennstoffkosten möglichst vermieden werden muß.

Die Wichtigkeit der möglichst guten Stoffausnützung ist bei den steigenden Rohstoffpreisen von ganz besonderer Wichtigkeit und Fortschritte in dieser Richtung, wenn sie nicht mit erhöhtem oder verteuertem Chemikalienverbrauch und höheren Brennstoffkosten zusammenhängen, werden für die Entwicklung der gesamten Zellstoffindustrie am ausschlaggebendsten sein.

Referate.

Poerschke, Verfahren bei der Herstelluug gummierter Gewebe (Zentralblatt für Gewerbehygiene).

Die hauptsächlichsten Gesichtspunkte, von welchem aus der Bau und die Einrichtung von Streichräumen in Gummiwarenfabriken zu geschehen hat, sind folgende: 1. Anordnung der Streichräume im Erdgeschoß oder im obersten Stockwerk der Fabrikgebäude. Vorhandensein zweier an entgegengesetzten Seiten befindlicher Ausgänge, deren Türen sich durch leichten Druck gegen ihre Innenflächen öffnen lassen. Freihaltung genügend breiter Verkehrswege in den Arbeitsräumen. Vollständige Trennung der Streichräume von den Mischräumen. Wenn möglich Unterbringung beider Räume in einem freistehenden Gebäude. 2. Wirksame mechanische Absaugung der Benzindämpfe von den Streichmaschinen, unterstützt durch eine kräftige mechanische Raumentlüftung. Allgemeine Raumentlüftung allein (auch wenn sie mechanisch betrieben wird) ohne örtliche Absaugung der Benzindämpfe genügt nicht. Wenn irgend tunlich Kondensation der Benzindämpfe und Rückgewinnung des Benzins unter Anwendung der durch die Gegenwart von Benzindampf-Luftgemischen im Kondensator bedingten Sicherheitseinrichtungen. 3 Beseitigung der elektrischen Funkenbildung an den Streichmaschinen durch Anbringung metallener Spitzkämme und sorgfältige Erdung der Streichmaschinen. 4. Aufstellung der für den maschinellen Betrieb in den Streichräumen benötigten Elektromotore in Nebenräumen. Elektrische Beleuchtung der Streich- und Mischräume; Ausführung der elektrischen Anlagen nach den Vorschriften des Verbandes deutscher Elektrotechniker für explosionsgefährliche Räume, insbesondere Anbringung von Ausschaltern, Sicherungen usw. außerhalb der betreffenden Räumlichkeiten. 5. Bereitstellung ausreichender Löscheinrichtungen zum sofortigen Ersticken etwaiger auf den Streichmaschinen ausbrechender Brände (Minimax-Apparate, Trockenfeuerlöscher, Behälter mit Sand, Dampfrohranschluß usw.). Beschränkung des in den Spreadingräumen vorrätigen Quantums an Streichmasse auf ein Minimum. Aufbewahrung der Vorratsbehälter tunlichst in ventilierten eisernen Schränken. Unbedingtes Verbot, Streich- und Mischräume mit offenem Feuer oder Licht zu betreten und Beaufsichtigung der Arbeiter. -s.

Wichtiges über Autopneumatiks. (Gummizeitg. 27, S. 660—661, 1913.) Es wird auf verschiedene Umstände aufmerksam gemacht, die einen vorzeitigen Ruin der Autobereifung herbeiführen können.

Ueber Hartgummikompositionen für zahntechnische Zwecke. (Gummizeitg. 27, S. 706—707, 1913.) Hartgummikompositionen sind im allgemeinen viel schwieriger herzustellen als Weichgummikompositionen, da geringe Differenzen in der Vulkanisationsdauer, geringe Veränderungen in den Zusätzen, geringe Unterschiede im verwendeten Kautschuk schon sehr verschiedenen Hartgummi erzeugen können. Ein besonders schwieriges Kapitel ist die Herstellung von Kompositionen für zahntechnische Zwecke. Von einem solchen Zahnbasisebonit wird eine sehr kurze Vulkanisationszeit verlangt. Zahnebonit muß eine große Elastizität bei gleichzeitiger Bruchfestigkeit besitzen. Weiter muß eine derartige Mischung sehr innig an die eingesetzten Zähne, an Gold- und andere Metalleinlagen anvulkanisieren. Eine wichtige Frage ist auch die Farbe. Es gibt keine rote Mischung, die nicht beim Vulkanisieren etwas umschlagen würde. Der Fabrikant muß dem Zahntechniker auf das genaueste die Eigenschaften der einzelnen Mischungen angeben, damit dieser die verschieden gefärbten und verschieden zusammengesetzten Mischungen derart verbindet, daß sie nicht nur mit der Farbe des Mundes im Einklang stehen, sondern daß auch die einzelnen dicken und dünnen Platten zu einem gleichmäßigen homogenen Stück zusammenvulkanisieren. Für derartige Mischungen sind alle diejenigen Substanzen ausgeschaltet, die giftig oder ernstlich schädlich oder unangenehm sind. Die Rohgummikomposition wird vom Zahntechniker auf zirka 100° C erhitzt und muß in diesem Zustande sehr plastisch sein, damit sie sich leicht an die Gipsform anschmiegen läßt und alle Teile derselben ausfüllt. Hier kommt es besonders auf die Wahl des Rohkautschuks und der Zusätze an. Alle dunkelgefärbten Rohkautschuksorten sind zu verwerfen. Reinweißer Ceylon-Para eignet sich dazu sehr gut. Die Wahl der Zusätze ist wichtig, da die Zahnbasis nicht zu sehr federn darf, weil sie sonst Saugwirkungen auf das Zahnfleisch ausübt. In den bekannten Mischungen finden sich als Zusätze Zinksulfid, Kreide, Magnesia, Wachs, Rizinusöl, Leinöl, Zinnober, Zinkoxyd, anorganische Füllstoffe und geringe Mengen Goldschwefel. Goldschwefel allein als Färbemittel ist unbrauchbar, da er bei der Vulkanisation regelmäßig umschlägt. Besondere Sorgfalt ist auf die Feinheit der anorganischen Zusätze und die Reihenfolge zu verwenden, in der man die Zusätze der Mischung beifügt.

A. Jaeckel: Die Lagerung des Abfalls in Zelluloidwarenfabriken. (Die Zelluloid-Industrie, Beilage zur Gummizeitg. 8, S. 62—63, 1913.) Ueber die gesetzlichen Bestimmungen, die die Lagerung von Abfällen und Spänen betreffen.

G. Bonwitt: Ueber Kunststoffe aus Viskose und Formyl-Zellulose. (Die Zelluloid-Industrie, Beilage zur Gummizeitg. 8, S. 69—71, 1913.) Für die Herstellung billiger Ersatzstoffe für Horn, Elfenbein, Schildpatt, Meerschaum, Bernstein etc. wird fast ausschließlich Zelluloid verwendet, das aber wegen seines Gehaltes an Nitrozellulose nicht nur sehr feuergefährlich, sondern auch außerordentlich explosiv ist. Daher sah man sich gezwungen, nach einem anderen Ersatzstoff Ausschau zu halten, der diese gefährlichen Eigenschaften nicht besitzt. Man fand einen derartigen Stoff in der Azetylzellulose, die aber infolge der Verwendung von Essigsäureanhydrit und Eisessig bei ihrer Herstellung so hoch im Preise steht, daß sie vorläufig als ernsthafte Konkurrenz der Nitrozellulose nicht angesehen werden kann. In erster Linie beschränkt sich daher die augenblickliche Verwendung von Zelluloseazetaten auf die Herstellung von Lacken und vornehmlich von kinematographischen Films. Man versuchte also weiter sich ein anderes Zelluloseprodukt für diese Zwecke nutzbar zu machen und fand hiefür die Viskose, das Natronsalz der Zelluloseester der Xanthogensäure und das Zelluloseformiat geeignet. Diese Produkte scheiden allerdings von vornherein da überall aus, wo eine absolute Wasserfestigkeit der gewünschten Gegenstände Erfordernis ist. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Gestehungspreis unter Umständen noch weit unter dem des Zelluloids liegt. Viskose wurde zuerst 1892 von Cross, Bevan und Beadle hergestellt, die dem Produkt der großen Viskosität seiner wässerigen Lösungen wegen diesen Namen gaben. Technisch wird sie durch Auflösen von Alkalizellulose in Schwefelkohlenstoff gewonnen:

$$\text{Zellulose}\left\langle\begin{matrix}\text{O Na}\\ \text{O Na}\end{matrix}\right. + CS_2 = CS\left\langle\begin{matrix}\text{O Zellulose O Na}\\ \text{S — Na}_4\end{matrix}\right.$$

und stellt also einen Xanthogensäureester der Zellulose dar. Dieser

gibt mit Wasser oder verdünntem Alkali eine dicke, gelbe, klebrige Flüssigkeit, die Viskose, die sehr unbeständig ist und durch Selbstzersetzung in verschiedene Modifikationen übergeht. So entstehen durch Umsetzung mit Alkalihydrat unter anderem:

1. Das C_{12}-Xanthogenat, das der charakteristische Bestandteil der Viskoselösung ist und durch Stehenlassen einer Viskoselösung bei gewöhnlicher Temperatur während etwa 24 Stunden erhalten wird. Es ist einige Tage haltbar und läßt sich leicht in reiner Form durch Aussalzen mit Kochsalzlösung ausscheiden, ist aber wieder in Wasser löslich. Diese Modifikation kommt zur Herstellung künstlicher Fäden, Films etc. in Frage.

2. Das C_{24}-Xanthogenat, das charakteristisch für jenes Stadium der Viskose ist, in welchem sie sich dem Festwerden nähert. Durch seine Wasserunlöslichkeit ist es von der ersten Modifikation leicht zu unterscheiden. Den Uebergang der einen in die andere Phase nennt man das Reifen der Viskose, das für die Technik von größter Wichtigkeit ist, da vom richtigen Reifungsgrad ihre weitere Verarbeitungsmöglichkeit abhängt. Dieser Reifungsprozeß kann durch Kühlung bei jedem gewünschten Punkt unterbrochen werden. Durch Erhöhung der Temperatur läßt sich der Reifungsprozeß in geeigneten Apparaten beschleunigen. Solche Lösungen werden zur Herstellung von Kunstleder, Ueberzügen und zur Herstellung künstlicher Seide benutzt. Die wasserunlösliche Viskosemodifikation, das Viskoid, hat man versucht zur Herstellung hornartiger Produkte zu benutzen. Es stellt eine gelblich-harte Masse von hornartigem Aussehen dar (spez. Gew. 1,53). Läßt man nämlich Viskose in der C_{24}-Form über die Reife hinaus stehen, so koaguliert sie allmählich zu einer wasserhellen Gallerte von Zellulosehydrat. Durch Waschen, Befreiung von Salzen und Trocknen erhält man einen stark geschrumpften Körper, das Viskoid. In dieser Weise gelang es aber nicht, ein brauchbares Produkt zu erzielen. Man kam erst dem erstrebten Ziele näher, als man keine Zellulosexanthogenatlösung benutzte, sondern einen möglichst dicken Brei von Viskose. Das aus Alkalizellulose und Schwefelkohlenstoff erhaltene Zellulosexanthogenat läßt man ein bis zwei Tage reifen. Die körnige Masse wird dann eine Stunde lang im Knet- und Rührwerk behandelt und 24 Stunden stehen gelassen. So wird eine gleichförmige Paste von Zellulosexanthogenat erhalten, die noch zur Entfernung von Blasen durch eine Strangpresse geschickt wird. Von da kommt es direkt in Behälter und wird da 24 bis 36 Stunden lang bei 30° getrocknet, wobei es sich zersetzt, so daß reine Zellulose zurückgebildet wird. Dann werden noch nach nicht bekanntem Verfahren die Salze entfernt. Die aus reiner Zellulose bestehenden Stücke müssen dann abermals getrocknet werden und kommen unter dem Namen Monit in den Handel. Monit läßt sich färben, gut bearbeiten und dient zur Anfertigung von Messerschalen, Toilettegegenständen, Werkzeugheften, elektrischen Isolationsstücken, Griffen usw.

Die Formylzellulose wird aus reiner Zellulose durch Auflösen von Ameisensäure unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure erhalten. An Stelle von Schwefelsäure kann auch Zinkchlorid verwendet werden. Dieses Verfahren hat sich anscheinend nicht bewährt, da Schwefelsäure und Zinkchlorid neben einer Hydratation auch noch hydrolisierend auf das Zellulosemolekül wirken und so Zersetzung veranlassen. Nach einem anderen Verfahren wird Zellulose durch Ameisensäure in Gegenwart von Sulfurylchlorid bezw. Chlorsulfonsäure gewonnen. Die internationale Zelluloseester-Gesellschaft geht von hydratisierter Zellulose aus, wie sie bei der Kunstseidenfabrikation abfällt. Diese läßt sich durch Lösen in gewöhnlicher Ameisensäure von 90 bis 95 Prozent glatt in Formylzellulose überführen. Das entstandene Produkt ist reines Triformiat. Die aus ihren Lösungen abgeschiedenen Zelluloseformiate sind weiße Pulver, die sich in Ameisensäure, Chlorzinklösung, Pyridin, verdünnter wässriger Essigsäure und Milchsäure lösen. Im Gegensatz zur Azetylzellulosen sind sie in Tetrachloräthan unlöslich. Die Formylzellulose wird unter Erwärmen in Milchsäure gelöst und die Lösung zum Erkalten gebracht. Nach Abdestillieren bleibt ein zäher, fadenziehender glasklarer Sirup, der zu einer klaren festen, plastischen Masse an der Luft erstarrt. Nach einem anderen Verfahren wird die Lösung der Formiatzellulose durch Amylazetat, Amylformiat, Alkohol etc. gefällt. Die hergestellten Produkte sind durchsichtig, lassen sich färben und durch Drehen und Bohren zu allen möglichen Gegenständen verarbeiten.

L. H. Bakeland: Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte. (Die Zelluloid-Industrie 8, S. 71—72, 1913.)

G. Noyer: Die Zelluloseester. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **10**, S. 6875—6876, 1913.)

A. Dubosc: Ein neuer Zelluloseester. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **10**, S. 6895—6896, 1913.)

Vor etwa 15 Jahren lernte man zufällig die Eigenschaft der Zellulose kennen, sich als Alkalizellulose in Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Aluminium-, Kalzium- und selbst Eisenrhodanid zu lösen Diese Beobachtung blieb dann lange Zeit vergessen, bis sie in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern von neuem gemacht wurde. Behandelt man eine Alkalizellulose, wie sie zur Herstellung der Viskose dient, mit einem Sulfocyanür oder selbst mit der entsprechenden Säure, so tritt schnell Gelatination und dann Lösung ein. Die Reaktion erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Bildung der Zellulosexanthogenate:

$$C_6H_{10}O_5NOH + CNSH = HN = C\begin{cases} OC_6H_9O_4 \\ SNa \end{cases} + H_2O.$$

Beim Behandeln der Alkalizellulose mit einer 25prozentigen Lösung bei 2 Atmosphären im Autoklaven erhält man einen Körper, der der Viskose sehr ähnlich ist. HCNS ist ein Abfallprodukt, das bisher wenig Verwendung gefunden hat.

H. Stöcker, Linkrusta und Prägetapeten (Papier-Zeitung).

1. Linkrusta. Ein großer Teil der verwendeten Mengen echter Linkrusta wird von Linoleumfabriken hergestellt, es gibt auch spezielle Linkrustawerke in Deutschland, England, Frankreich und Nordamerika. Die Herstellung erfolgt auf Maschinen, die äußerst langsam laufen. Als Rohpapier dient billiger, aus Altpapier hergestellter ungefärbter Karton im Gewicht von 200 bis 250 g pro qm und zum Preise von 22 bis 24 Mk. Das Rohpapier ist einseitig glatt, die Maschine bringt den pastenartigen Aufstrich auf die rauhe Seite des Papiers, dann passiert die Papierbahn ein Walzenpaar, dessen eine Walze Muster trägt, die sich in die noch weiche Fläche des Aufstrichs eindrücken und darauf ihren Abdruck in äußerst scharfer Weise hinterlassen. Der Auftrag besteht aus einem Gemisch von Leinöl und Korkmehl, dem die nötigen Farbzusätze gegeben werden.

2. Prägetapeten (Linkrusta-Ersatz, Tecco, Metaxin etc.). Zu ihrer Herstellung wird in der Hauptsache einseitig glatter, seltener maschinenglatter Prägekarton verwendet, der weder zu weich noch zu hart sein soll; er muß genügend Faser haben, um die Prägung auszuhalten, d. h. an den vorstehenden Stellen der Muster nicht zu brechen. Die Schwere des Rohpapiers steigt mit den Prägungen, sie beträgt 120—130, 200—250 bis zu 350 g/qm. Die Aufstrichfarben werden sehr dünn aufgetragen und dürfen nur unter möglichster Vermeidung von Körperfarben hergestellt werden; sie sollen nur dem Grundton des Papieres die gewünschte Farbtichtung geben. Zuerst erfolgt die Grundierung oder der Vorstrich; die Grundiermaschinen stehen meist mit Trockenhängen in Verbindung. Zu empfehlen sind Auftragmaschinen, bei denen das Trocknen auf Trockenzylindern erfolgt. Die vorgrundierte Papierbahn kommt dann in die mit Farbwerken versehenen Prägekalander; Auftragewalzen erhalten die Farbe von Farbwerken und geben sie an die Stahlwalzen der Prägekalander ab; die gegen die Stahlwalze laufende Papierwalze gibt dem Papiere die gewünschte Prägung. Nachdem letztere ausgeführt ist und das Papier in den Hängen getrocknet wurde, gelangt das Halbfabrikat in die Lackiermaschine. Diese hat als Auftragwalze eine Leimwalze, in die sich das geprägte Papier eindrückt; der zum Aufstrich dienende Lack wird möglichst dickflüssig verwendet; er ist in den meisten Fällen gefärbt, so daß die tiefer gelegenen Stellen dunkler erscheinen als die erhabenen Punkte der Prägung. Mit Oel vorgestrichene Papiere, die später Oelfarbendruck erhalten, werden auch mit Oellack lackiert. Diese Art Linkrusta-Ersatz trocknet aber sehr langsam, es ist deshalb recht langsames Arbeiten der Lackiermaschine erforderlich. Die Ein- und Zweifarbendrucke erhalten häufig einen farblosen Lacküberzug. — Andere Sorten werden durch Vorstreichen mit der üblichen Kaseïnlösung, die entsprechend gefärbt wurde, grundiert. Als Klebstoff für die Farbflüssigkeit ist bester Lederleim sehr gut geeignet, wenn er ohne jeden Zusatz von Erdfarben verwendet wird. Die Farbflüssigkeit muß mäßig warm (28—30° C.) gestrichen werden. Als Auftragwalzen empfehlen sich nicht zu harte Gummiwalzen, die den Aufstrich möglichst fett erfolgen lassen; harte Gummiwalzen pressen zu scharf ab und verlangen deshalb auch stärkere Färbung der Flüssigkeit. — Der Lackanstrich kann in der gebräuchlichen Weise aufgebracht werden, nur ist er recht dünn aufzutragen. Der Lack sollte in den Fabriken selbst präpariert werden; hiezu dienen Lacklösemaschinen, die in einem Eisenbottich Rührschnecken mit seitlichem Antrieb haben; der Bottich hat Kippvorrichtung. Zum Lösen des Lacks wird 95—98grädiger Spiritus verwendet, in dem Verhältnis von 1 Kilo Schellack zu 3 Ztr. Spiritus. Brennspiritus oder solcher von nur 90° löst die Wachsbestandteile des Schellacks nicht genügend, auch ist solcher Lack nach dem Trocknen nicht so wasserfest. Um den Lack geschmeidig zu erhalten, genügt beim Ansetzen der Lacklösung ein kleiner Zusatz venet. Terpentins. Auch die Lacke aus Mischungen von Schellack, Japanlack oder Harz können in vorstehend angegebener Art hergestellt werden, nur muß sowohl von Fichtenharz wie auch von den anderen Harzsorten (Kopal- und Japanlack) mehr genommen werden als von Schellack. Die Lacklösung kann auch mit Anilin- oder anderen spirituslöslichen Farben gefärbt werden. Mit Stocklack erhält man dunkelgetönte Lacklösung. -s.

Bücher-Besprechungen.

Die Färberei. Kurzer Lehrgang der Färberei, vorzugsweise der Baumwollfärberei für Textiltechniker. Von **Dr. W. Zenker,** Barmen. Mit 77 Abbildungen. Preis geb. Mk. 5.20. (Leipzig, 1913, Dr. Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung.)

Die meisten Lehrbücher der Färberei wenden sich an den chemisch vorgebildeten Berufsfärber und sind für einen weiteren Kreis der Textiltechniker schwer oder gar nicht verständlich. Deshalb wird das vorliegende Buch, in dem es dem in Fachkreisen bereits vorteilhaft bekannten Verfasser in vorzüglicher Weise gelungen ist, die Färberei, besonders die Baumwollfärberei in allgemein verständlicher Weise zur Darstellung zu bringen, ganz besonders willkommen geheißen werden. Nach einer kurzen Darstellung der Geschichte der Färberei wird im ersten Teil des Werkes das Allgemeine der Färberei besprochen. Wir finden da Kapitel über das Abkochen,

Bleichen, Mercerisieren, Färben von loser Baumwolle, von Vorgespinsten oder Kardenband, von Stranggarn, von Kops- und Kreuzspulen, über das Spulen von fertig aufgebäumten Baumwollketten und das Färben von fertigem Gewebe (Stückfärberei). Zum Schluß ist auch die Schaumfärberei behandelt. Der zweite Teil des Werkes behandelt die speziellen Gebiete der Färberei. Zunächst ist das Färben mit Benzidinfarbstoffen in den Abschnitten: Färben, Eigenschaften der Benzidinfärbungen, Echtheit der Benzidinfärbungen, Erkennung von Benzidinfärbungen auf Baumwolle, gelbe, orange, braune, rote, violette, blaue, grüne, graue und schwarze Benzidinstoffe behandelt. Das zweite Kapitel befaßt sich mit der Nachbehandlung und dem Echtermachen von Baumwollfärbungen, das darauffolgende mit dem Färben mit den Schwefelfarbstoffen, das nächste mit dem Färben mit den basischen oder Tanninfarbstoffen. Hierauf wird das Färben von verschiedenen, besonders echten Farben (Echtfärberei) eingehend behandelt. Es seien nur die Unterabschnitte: Indigofärberei, Küpenfarben, Türkischrotfärberei, Alizarin- und Anthrazenfarben, die auf der Faser hergestellten Azofarben. Mineralfarben, Kateschubraun, Blauholzschwarz, Anilinschwarz erwähnt. Dem Buche ist ein sehr ausführlich gehaltenes Sachregister beigegeben, das ein rasches Nachschlagen und so in der Praxis eine schnelle Orientierung ermöglicht. Eine gute Ausstattung und ein mäßiger Preis gesellen sich zu den Vorzügen des Inhalts, so daß dieser neue Band der bekannten Bibliothek der gesamten Technik auf eine gute Aufnahme in Interessentenkreisen rechnen darf.

Die Ausrüstung der Stoffe aus Pflanzenfasern. Ein Ueberblick über die wichtigsten Arbeiten und Maschinen. Von Professor **F. Brenger,** Direktor der Preußischen höheren Fachschule für Textilindustrie in M.-Gladbach. Mit 67 Abbildungen. Preis gebunden 3.50 Mk. (Leipzig 1913, Dr. Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung.)

In diesem neuen Band der bewährten Bibliothek der gesamten Technik behandelt der Verfasser die gesamten Appreturarbeiten der Baumwollstoffe und sonstiger Erzeugnisse der Textilindustrie aus anderen Pflanzenfasern. Das Werk stellt eine sehr gut gelungene Einführung in dieses vielverzweigte, vielgestaltige Gebiet dar. Im ersten Kapitel werden zunächst die Reinigungsarbeiten. Waschen, Auskochen, Bürsten und Klopfen, Entschlichten, Schmirgeln und Putzen. Scheren oder Kroppen, Sengen eingehend besprochen. Der zweite Teil behandelt die eigentlichen Appreturarbeiten. Im ersten Kapitel wird zunächst in den Unterabschnitten Imprägnieren, Kalandern, Lüstrieren, Mandeln, Beetlen, Pressen und Dämpfen, die Appretur der glatten Zeuge eingehend dargestellt, während das nächste die der gerauhten und mit Flor versehenen Zeuge in den Unterabschnitten Schmirgeln, Vorrauhen, Rauhen, Verfilzen, Ratinieren, Imprägnieren, Bürsten, Dekatieren und Lüstrieren, Schneiden von Velvet und Genua-Cord, Bürsten und Waschen von Velvet und Genua-Cord und Scheren behandelt. Der dritte Teil des Buches enthält eine Darstellung der Hilfsarbeiten. Hier finden wir Kapitel über Schleudern, Ausquetschen oder Ausdrücken und Ausbreiten, Breitstrecken und Egalisieren, Trocknen und Spannen, Einsprengen und Dämpfen, Wickeln, Brechen, Bürsten und Klopfen. Dann werden im vierten Teil die Aufmachungsarbeiten, Wickeln und Messen, Legen und Messen, Doublieren, Messen und Wickeln und Pressen des sonst versandfertigen Stücks dargestellt. Eine gute ansprechende Ausstattung mit mäßigen Preisen werden dem Buche eine gute Aufnahme in Fachkreisen sichern.

Patent-Bericht.

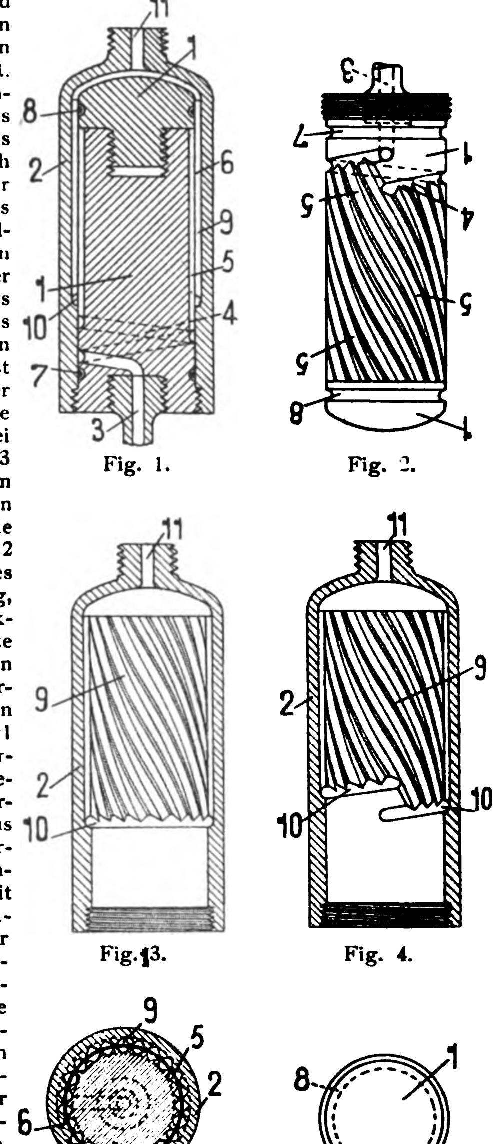
Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent 257600 Kl. 12o vom 28. 10. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.: Verfahren zur Darstellung von 2.3-Dihalogen-2-methylbutan durch Chlorieren von 2-Halogen-2-methylbutan. Tertiäres Monohalogenisopentan läßt sich ohne Schwierigkeit und mit sehr guter Ausbeute beim Chlorieren in das technisch wichtige 2.3-Dihalogen-2-methylbutan überführen, wenn man es in Dampfform, zweckmäßig unter kräftiger Durchmischung, mit Chlor behandelt. Man kann mit oder ohne Anwendung von Ueberträgern oder von aktiven Strahlen oder Entladungen arbeiten. S.

Ver. St. Amer. Patent 1022416. C. Harrison, W. Bate und W. G. Perks in Hayle, Engl.: Wiedergewinnung flüchtiger Flüssigkeiten. Es handelt sich um die Gewinnung von Azeton oder Alkohol, die als Lösungsmittel verwendet worden sind. Die die Lösungmitteldämpfe enthaltende Luft wird durch eine Reihe stufenförmig übereinander angeordneter Gefäße geleitet, in denen ein Absorptionsmittel für die Lösungsmitteldämpfe dem Luftstrom entgegengeleitet wird. Zur Absorption von Azeton wird benutzt eine Lösung von Chlorkalzium vom spez. Gew. 1,20. Die Zirkulation des Gases wird durch eine Luftpumpe erzielt oder durch eine geeignete andere Einrichtung, die in jedem Absorptionsgefäß den Druck der Flüssigkeit und der Luft so einstellt, daß die Flüssigkeit nicht durch die Gasleitung zurückgesaugt werden kann und der Gasstrom nicht durch den Flüssigkeitsdruck unterbrochen wird. Die mit Alkohol oder Azeton angereicherte Chlorkalziumlösung wird durch Erhitzen auf über 100° C. von den flüchtigen Stoffen befreit und nach Abkühlung wieder verwendet. Zur Absorption kann auch Wasser allein benutzt werden, dem dann vor der Destillation Salz zugesetzt wird. Die von Lösungsmitteldämpfen befreite Luft wird nach dem Trocknen wieder in den Betrieb zurückgeführt. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent 257144 Kl. 29a vom 15. 5. 1912. Dr. J. C. Hartogs in Arnhem, Niederlande: Vorrichtung zum Filtrieren von spinnbaren Zelluloselösungen. Die Vorrichtung soll das Einschließen von Luftbläschen während des Filtrierens der Zelluloselösung verhindern. Gemäß der Erfindung wird eine zu filtrierende Zelluloselösung durch einen Kanal zu einer um einen Kern herumlaufenden, schraubenförmigen Rinne geführt. Diese Rinne bildet nur eine einzige Windung um den Kern. Der Kern ist weiter auf seinem ganzen Umfange derartig mit nebeneinanderliegenden schrägen Kanälen versehen, daß diese in der schraubenförmigen Rinne ausmünden und den Kern zu einer mehrgängigen Schraubenspindel ausbilden. Der Filterbelag ist zwischen dem Kern und einem mit ähnlichen Kanälen versehenen Mantel angeordnet. Die Kanäle in der Innenwand des Mantels verlaufen gleichfalls schraubenartig, jedoch in entgegengesetzter Richtung wie die des Kerns, so daß der Filterbelag nur an den Kreuzungsstellen der Schraubengänge des Kerns und des Mantels festgeklemmt ist. In den Zeichnungen ist Figur 1 ein senkrechter Längsschnitt durch die Vorrichtung, wobei ebenso wie in Figur 3 und 4 der Schnitt im Verlauf der schraubenförmigen Längskanäle gedacht ist, Figur 2 ist eine Ansicht des Kerns der Vorrichtung, Figur 3 und 4 sind senkrechte Längsschnitte durch den Mantel in zwei Ausführungsformen, Figur 5 ist ein Querschnitt der Figur 1 und Figur 6 eine Oberansicht des Kerns gemäß Figur 2. Die Vorrichtung besteht aus einem Kern 1 mit darübergestülptem Mantel 2. Der Kern ist mit einem Zuführungskanal 3 versehen, welcher in eine schraubenförmig um den Kern verlaufende, eine einzige Windung bildende Rinne 4 ausmündet. Von der Rinne 4 als Ausgangspunkt ist der Kern ringsum mit nebeneinanderliegenden schraubenförmigen Kanälen 5 versehen, welche sich aber nicht bis zum Ende des Kerns erstrecken. Um den Kern herum wird ein Filter 6 angeordnet, welches in den ringförmigen Einschnitten 7 und 8 etwa durch Einbinden befestigt wird. Der Mantel 2 der Vorrichtung ist derart ausgebildet, daß er den unteren Teil des Kernes bis über der Rinne 4 genau umschließt. Die Innenwand des Mantels ist ebenfalls mit ähnlichen Kanälen 9 versehen wie der Kern, diese verlaufen jedoch in entgegengesetzter Richtung, d h. wenn die Kanäle des Kernes einen rechtsgängigen Schraubengang darstellen, so bilden die Kanäle des Mantels einen linksgängigen. Die untere Begrenzung der Kanäle 9 kann durch einen ringförmigen Querkanal 10 (Figur 3) oder durch einen schraubenförmigen Kanal 10 (Figur 4) gebildet werden. Der über den Kern gestülpte Mantel schließt also den Filterbelag derart ein, daß ein Ausbauchen durch den Flüssigkeitsdruck nicht zu befürchten ist. Die in den Kanal 3 eingepreßte Zelluloselösung steigt nun in der Rinne 4 und allmählich auch in den Kanälen 5 des Kernes empor, welche letzteren bis über die Rinne 4 vollkommen durch den nicht mit Kanälen versehenen unteren Teil der Mantelinnenfläche abgedeckt sind. Die Lösung füllt darauf allmählich die Kanäle 5 des Kernes, tritt durch das Filter in die Kanäle 9 des Mantels und in die Oeffnung 11, aus welcher die Flüssigkeit austritt. In beiden Aus-


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.



führungsformen des Querschnittskanals 10 bildet dieser Kanal eine Verbindung der Längskanäle 9 derart, daß, wie auch beim Kern 1 ein System kommunizierender Gefäße entsteht und die Flüssigkeit gezwungen ist, gleichmäßig hochzusteigen. Da die Flüssigkeit an dem Kernstück nicht in einen nächstfolgenden Kanal 5 steigen kann, ohne die vorhergehenden ein wenig angefüllt zu haben, ist es klar, daß die Luft durch die Flüssigkeit stets höher getrieben wird. Auch in den Kanälen auf Mantel 2 können keine Luftblasen zurückbleiben. Die Flüssigkeit kann also nicht eher aus der Vorrichtung heraustreten, bevor alle Luft aus ihr entfernt ist. Das Füllen der Vorrichtung soll stets in senkrechter Lage stattfinden. Ist sie aber einmal gefullt, so kann sie in jeder Lage benutzt werden. S.

Französisches Patent 449536. Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft. Verfahren zur Herstellung von Seidenfäden aus Viskose. Man kennt verschiedene Verfahren zur Ueberführung von Viskose in künstliche Seide durch Säuren. Nach dem Verfahren der britischen Patentschrift 2529 vom Jahre 1902 läßt man eine Lösung gereinigter Viskose in ein Bad von Schwefelsäure durch kapillare Oeffnungen eintreten. Durch diese Säure erhält man aus Zellulose bestehende Fäden, die in Wasser unlöslich sind. Die Fäden sind aber nicht sehr glänzend und nicht genügend fest. Nach dem im D. R.-Patent 187947 beschriebenen Verfahren sollen bessere Fäden mittels Schwefelsäure in Gegenwart eines Mineralsalzes erhalten werden. Nach den beiden erwähnten Verfahren erhält man Fäden, die beim Verlassen des Bades unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien sind. Nach der Ver. St. Amer. Patentschrift 896715 wird künstliche Seide in anderer Weise hergestellt. Nach diesem Verfahren wird die alkalische Lösung des Zellulosethiokarbonats teilweise neutralisiert durch eine schwache Säure wie Milchsäure, Oxalsäure oder schweflige Säure. Zur Bildung des Fadens läßt man diese Lösung in ein Bad aus den genannten schwachen Säuren eintreten. Die Fäden werden auf Spulen aufgewickelt und solange mit Bisulfitlösung behandelt, bis sie vollständig in Zellulose übergegangen sind. Nach der vorliegenden Erfindung werden in wirtschaftlich vorteilhafter Weise Kunstseidefäden von besserer Eigenschaft in der Weise erhalten, daß man die Viskose in ein Koagulationsbad aus starken Säuren bringt, z. B. aus verdünnter Schwefelsäure. Die besonderen Bedingungen der Einführung der Lösung, Größe und Temperatur des Bades, Schnelligkeit des Durchnehmens des Fadens durch das Bad sind so gewählt, daß die Fäden, die aus dem ersten Bade kommen, noch wasserlöslich sind. Die erhaltenen Fäden können auf Haspel, Spulen usw. aufgewickelt werden, ohne zu zerreißen und zu verkleben. Diese noch wasserlöslicheu Fäden werden in unlösliche Kunstseidefäden dadurch übergeführt, daß man sie mit Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure von 4—10% in einem zweiten Bade behandelt. Man erhält so sehr glänzende, feste Fäden von großer Elastizität, Haltbarkeit und seidenartigen Aussehen.

Würde man die Dimensionen des ersten Bades in der gewöhnlichen Weise wählen, d. h. die Zeit, während der die Fäden in Berührung mit der Säure sind, so würden die in dem ersten Bade gebildeten Fäden aus unlöslicher Zellulose bestehen. Die in einer Operation gebildeten Fäden wären weder so dauerhaft, noch so glänzend wie Fäden, welche nach dem vorliegenden Verfahren erhalten sind. Arbeitet man nach dem vorliegenden Verfahren, so ist es nicht erforderlich, die Viskoselösung wie bei dem Verfahren der Ver. St. Amer. Patentschrift 896715 vor dem Einbringen in das Fällbad durch schwache Säuren zu neutralisieren. Außerdem sind Säuren wie Essigsäure oder die Salze schwacher Säuren wie Natriumbisulfit teurer und durch ihren Geruch unangenehmer als die starken Mineralsäuren, wie Schwefelsäure. Fällbäder, die mit schwachen Säuren hergestellt sind, haben den Nachteil, daß das Zellulosexanthogenat zu langsam in dem ersten Bade koaguliert wird und noch langsamer in dem zweiten Bade. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung, die Verwendung zweier Bäder aus starken Säuren, hat große Wichtigkeit für die Industrie der künstlichen Seide, nicht nur durch die Schnelligkeit der Produktion, sondern auch durch die bessere Qualität der erhaltenen Seide. Bei dem vorliegenden Verfahren kann man sich statt der Schwefelsäure auch anderer starker Mineralsäuren bedienen, z. B. der Salzsäure oder Phosphorsäure in verschiedenen Stärken; es ist aber notwendig, für eine gegebene Stärke die Versuchsbedingungen, Zeit des Durchnehmens des Fadens durch das Bad und Schnelligkeit des Aufwickelns, auszuprobieren. Das zweite Bad, in welchem die Umwandlung des löslichen Fadens in einen wasserunlöslichen erfolgt, kann aus einer Mineralsäure oder aus einer Salzlösung, z. B. aus einer Lösung von Kochsalz oder Natriumsulfat oder Bisulfat bestehen. Dazu kann man mehr oder weniger Mineralsäure setzen, man kann aber auch diesen Zusatz weglassen. In diesem Falle muß man dafür sorgen, daß die Dauer des Passierens der Fäden durch das erste Bad, die Schnelligkeit des Aufwickelns und des Laufens des Fadens zwischen dem ersten Bade und dem in dem zweiten Bade befindlichen Haspel so eingestellt werden, daß der in dem ersten Bade gebildete Faden löslich ist und aus diesem Bade genug Mineralsäure mitnimmt, um nach und nach das in dem wasserlöslichen Faden enthaltene Alkali zu neutralisieren. Man kann auch das zweite Bad weglassen, wenn man die Konzentration des ersten Bades, die Dauer des Durchgehens des Fadens durch dieses Bad, die Schnelligkeit des Aufwickelns und den Lauf des Fadens zwischen dem ersten Bade und dem Haspel so einstellt, daß die Menge Säure oder säureartig wirkender Lösung, die durch den Faden mitgenommen wird, genügt, allmählich und vollständig das Alkali in dem aufgewickelten, löslichen Faden zu neutralisieren, der dadurch unlöslich wird. Natürlich hängen die Arbeitsbedingungen und die Behandlung in dem ersten Bade von der Zusammensetzung und dem Reifegrade der verwendeten Viskoselösung ab und müssen von Fall zu Fall ausprobiert werden. S.

Wirtschaftliche Rundschau.

Anhydrat-Lederwerke A.-G. in Hersfeld. — Gegenstand des mit einem Kapital von 300000 Mk. gegründeten Unternehmens ist die Herstellung und der Vertrieb von Leder und Faserstoffen aller Art, sowie der Erwerb und Verkauf von einschlägigen Patenten und Lizenzerteilungen, insbesondere zur Herstellung von Leder und Imprägnierung von Faserstoffen aller Art.

Wie liegt das Geschäft in der Kunstseide-Industrie? Die Befürchtung, daß die Schwäche des Marktes sich noch vertiefen würde, hat sich leider bewahrheitet. Kunstseide, namentlich diejenigen Qualitäten, die nach dem Chardonnetsystem fabriziert werden, liegen schlecht. Die den kunstseidenen Besatzartikeln schon so lange Zeit vollständig ungünstige Mode hat seit einiger Zeit auch auf andere Plätze, die früher noch gut zu tun hatten, übergegriffen, so zum Beispiel auf Plauen und Annaberg in Sachsen, wo die Geschäftsverhältnisse auch wegen Oesterreich und der Kriegsgefahr schwächer liegen. Und dieser enorme Ausfall im Verbrauch von Kunstseiden hat sich doch sehr bemerkbar gemocht. Zwar haben sich neue Absatzmöglichkeiten (Bänder in bunten Farben) ergeben. Alte Artikel, die schon mehr oder weniger aus Kunstseide gemacht wurden, sind weiter ausgebaut worden, wie zum Beispiel bei der Krawattenstoffbranche, bei der Fabrikation von seidenen und halbseidenen Stoffen und Bändern, bei denen sich die Kunstseiden immer mehr Terrain erobert haben, doch vermochte dies nicht den Ausfall der Besatzbranche ganz zu decken. Die Preise sind infolgedessen zurückgegangen und sind heute in zweiter Hand beinahe wieder auf dem niedrigen Niveau angelangt, wie es vor ein bis zwei Jahren vorhanden war. Die Fabriken selbst fordern zwar noch mit geringen Ausnahmen die letzthin erhöhten Preise, weil sie von der Erwägung ausgehen, daß billigere Preise doch das Geschäft nicht zwingen können, und weil sie ferner auch genötigt wären, ihrer Gewohnheit gemäß die bestehenden alten Kontrakte zu ermäßigen, wenn sie ihre neuen Verkaufspreise heruntersetzen. Jedoch haben sie Aufträge nötig, was man daran sieht, daß sie ihre Kunden um Abnahme der Kontrakte drängen, was lange Zeit nicht der Fall gewesen war. Infolgedessen ist auch ein großer Ueberschuß an Lagervorräten bei den Fabrikanten vorhanden, die sich wiederum davon zu befreien suchen, indem sie dieselben zu niedrigeren Preisen, als sie von der Fabrik gefordert werden, abstoßen. Und es ist leider auch noch keine Aussicht auf eine durchgreifende Besserung in der Besatzbranche vorhanden. Solange dieselbe nicht eintritt, werden die Kunstseidenpreise auch nicht besser und der Konsum nicht der Größe der Produktion entsprechend. Man spricht davon, daß die Fabrik Tubize auf einmal 400 Arbeitern gekündigt habe, um eine weitere Ueberproduktion zu vermeiden. Im übrigen hat gerade diese Fabrik im vergangenen Geschäftsjahre vorzüglich abgeschnitten und ist immer noch in der Lage, den glücklichen Inhabern von Aktien 25 pCt. Dividende zu bezahlen. Die andere Art Kunstseide, die Viskoseseide, ist gegenwärtig besser vom Glück begünstigt, weil einige neue Artikel, die im Laufe des letzten Jahres aus dieser Seide angefertigt werden und die eine große Ausdehnung gewonnen haben, sehr gut gehen. Namentlich kommen hier Federplüsche in Frage, die als Damenhut-Ausputz benutzt werden. In der vergangenen Saison im vorigen Jahre ist darin schon von einigen wenigen Firmen verhältnismäßig enorm gebraucht worden. Und in der jetzt beginnenden neuen Saison, auf die sich zahlreiche Fabrikanten des Artikels eingerichtet haben, erwartet man noch viel mehr, doch ist darüber noch keine Klarheit vorhanden. Es gibt auch Stimmen, die sich sehr ungünstig aussprechen und die allgemeine Erwartung mächtig herunterschrauben. Das müßte also noch abgewartet werden. Auch starke Titres aus Viskoseseiden, bis zu 2000 Deniers hinauf, sind gut begehrt und sogar etwas gestiegen. Außerdem hat die Elberfelder Fabrik sehr gut zu tun, u. a. auch für den Export. Eine bemerkenswerte Erscheinung ist, daß sich einige neue Industrien, die sich letzthin der Kunstseide zugewendet haben, sich speziell mit Viskoseseiden befassen, überall, wo nicht die feinen Titres unter 100 Deniers in Frage kommen. Die Weberei nimmt immer mehr Viskose auf. Die letzten Wochen haben auch das Ende einiger seit langer Zeit schwebender Prozesse gebracht, so daß jetzt überall Friede herrscht. Elberfeld hat sich mit der Kunstseidenfabrik Kelsterbach geeinigt, die jetzt versucht, Viskoseseide nach dem Elberfelder Patent zu machen. Ferner ist eine Einigung mit der Firma Fr. Küttner, Pirna, die eine ganz vorzügliche Viskosequalität fabriziert, zustandegekommen, wodurch der langwierige Prozeß ebenfalls erledigt wurde. (Confektionär).

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 603. Unverbrennbares Zelluloid (Sicoid). Zollsatz 3 M für einen Doppelzentner. Die vorgelegten Warenproben stellen sich als rechteckige, etwa 10 × 12 Zentimeter große und 3 Millimeter dicke, nicht geschliffene und unpolierte Platten von der Farbe und der Musterung des Schildpatts dar. Die Platten, deren Oberfläche nach dem Gutachten eines Sachverständigen keine Bearbeitung erfahren hat, bestehen aus einem zellhornähnlichen Stoffe, dem die leichte Entzündlichkeit des Zellhorns fehlt. Die Größe der einzuführenden Platten soll so gewählt werden, wie sie für das aus

ihnen herzustellende Stück (Haarschmuck, Kamm und dergl.) gebraucht wird Waren von der Beschaffenheit der vorgelegten Proben sind als Schildplattnachahmung in Form von rohen Platten aus einem zellhornähnlichen Stoff zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schildpatt" Absatz 1 und Anmerkung. Herstellungsland ist Frankreich. Nach einem Gutachten der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle sind Bedenken gegen die Gleichstellung des Sicoids mit den zellhornähnlichen Stoffen, wie Galalith usw., nicht zu erheben.

Tarifnummer 639. Abfälle von Zellhorn. Zollsatz 4 Mk. für einen Doppelzentner. Die vorgelegten Warenproben bestehen nach Sachverstandigengutachten in anderweitig nicht mehr verwendbaren Stanzabfällen von dünnen Zellhornplatten. Die Abfälle sollen aufgelöst und die Lösung zum Bestreichen von Stoffen für die Schuhherstellung verwendet werden. Waren von Beschaffenheit der Proben sind als Abfälle von Zellhorn zu behandeln. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Abfälle" Ziffer 27. Herstellungsland ist Belgien.

Tarifnummer 652. Filtermasse für Brauereien. Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner Die Ware stellt sich als eine weiße Tafel von fester, trockener, pappenartiger Beschaffenheit in quadratischer Form (45 × 45 Zentimeter) von etwa 1 Zentimeter Dicke dar. Beide Seiten sind durch Pressung gemustert. Auf der einen Seite ist das Wort „Apinamasse" eingepreßt. Nach dem Gutachten der Großherzoglich Badischen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe ist die Ware aus Baumwollfasern hergestellt. Mechanisch oder chemisch zubereiteter Holzstoff ist in der Ware nicht festgestellt worden. Die Ware ist als durch Pressen gemusterte Pappe zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pappen" Ziffer 4. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 506. Einfuhr von mit Zellhorn getränkten Geweben unter irreführender Bezeichnung. Nach einer Mitteilung aus Handelskreisen wird aus Oesterreich eine unzutreffend als Kunstleder bezeichnete Ware eingeführt, die in einem baumwollenen, mit Nitrozellulose getränkten Gewebe besteht. An der Schauseite des Gewebes befindet sich ein wasserdichter Ueberzug von gefärbtem Leinöl. Durch Einpressen von Narben mittels gravierter Walzen hat die Ware ein dem Leder ähnliches Aussehen erhalten. Eine derartige Ware ist als wasserdichtes mit Zellhorn überstrichenes Gewebe nach der Tarifnummer 506 mit 90 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 7c. Daß die Ware als künstliches Leder der Tarifnummer 554 zum Zollsatz von 30 Mk. für einen Doppelzentner behandelt wird, dürfte im Hinblick auf ihre Beschaffenheit nicht zu besorgen sein. Dagegen erscheint nicht ausgeschlossen, daß sie als Ledertuch angesehen wird, da letzteres nach der Begriffsbestimmung auf Seite 415 des Warenverzeichnisses dieselben Merkmale aufweist wie das hier in Rede stehende sogenannte Kunstleder bis auf den äußerlich nicht ohne weiteres erkennbaren Zusatz von Nitrozellulose. Bei dem etwaigen Eingang der Ware ist deshalb gemäß Teil III 140a der Anleitung für die Zollabferrigung mit besonderer Sorgfalt zu prüfen, ob sie etwa eine Beimischung von Nitrozellulose enthält.

Tarifnummer 640. Einfuhr von Galalithknöpfen unter unzutreffender Bezeichnung. Unter der Bezeichnung „Bontons de corne" oder „Horn buttons" sind aus Halebowen in England neuerdings wiederholt gepreßte Hornknöpfe (Tarifnummer 611, Zollsatz vertragsmäßig 45 Mk. für einen Doppelzentner) und Galalithknöpfe, die das Aussehen von Hornknöpfen hatten (Tarifnummer 640, Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner), in einem Postpaket eingegangen. Unterscheiden lassen sich diese Knöpfe dadurch, daß beim Zerschlagen Galalithknöpfe einen muscheligen, glänzenden, und Hornknöpfe einen faserigen, stumpfen Bruch zeigen. Daß versucht wird, die Galalithknöpfe noch weiter in der beschriebenen Weise zu dem Zollsatz für Hornknöpfe einzuführen, erscheint nicht ausgeschlossen.

Tarifnummer 256. Waschpulver (patentiertes chemisches Produkt). Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die als patentiertes chemisches Produkt bezeichnete Ware stellt sich dar als ein weißes, krümeliges Pulver. Nach dem Gutachten des Amtschemikers ist es ein Waschpulver von stark alkalischer Reaktion, das sich zusammensetzt aus: 3,7 pCt. Natronseite, 4,9 pCt. Tonerde, 17,7 pCt. Wasserglas (Natriumsilikat), 23,8 pCt. Soda (Natriumkarbonat), 4,8 pCt. Aetznatron, etwa 16,0 pCt. Stärke, 29,1 pCt. gebundenem Wasser. Die Ware ist als Waschpulver zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis „Waschpulver". Verwendungszweck: Entfetten und Reinigen von Wolle, Wollwaren usw. in der Textilindustrie. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 343. Asphaltbrei. Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Eine dickflüssige, schwarze, nach Benzin riechende, nach Angabe des Fragestellers zur Konservierung von Holz bestimmte Masse, die auf Wasser von 15° C. schwimmt. Bei fraktionierter Destillation ließen sich abscheiden: 1. bei 110 bis 150° C. 37 Prozent und bei 150 bis 170° C. 25 Prozent eines Destillats vom Charakter des Benzins, 2. bei 170 bis 300° C. ungefähr 12 Prozent der Ware als sogenanntes Crakdestillat (Zersetzungsprodukte von Mineralölen) neben etwas Benzin und 3. ungefähr 26 Prozent der Ware als schmieriger, zum Teil verkohlter Rückstand. Hiernach handelt es sich um eine asphaltartige Masse, nämlich um einen ursprünglich aus den zu 2 und 3 genannten Warenanteilen zusammengesetzten Mineralölrückstand, der in dem zu 1 aufgeführten Benzin aufgelöst ist. Eine derartige Ware ist als Asphaltlack zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asphaltlack". Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 579. Gepreßte und geschnittene Schmirgelwürfel. Zollsatz 40 Mk. für einen Doppelzentner. Die Warenprobe setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen: Schmirgel 56,1 Prozent, Faktis (Kunstgummi) 41,9 Prozent, Kautschukabfall 20 Prozent. Sie stellt sich als ein mit mineralischen Stoffen versehenes kautschukartiges Erzeugnis dar, das Radiergummi sehr ähnlich ist und das, wenngleich es auch als Metallpoliermittel Verwendung finden soll, auch eine Verwendung als Radiergummi, insbesondere zur Entfernung von Tintenschrift auf Papier, ohne weiteres zuläßt. Als ein unter Verwendung von Fetten oder Oelen hergestelltes Putzmittel kann die Ware nicht angesehen werden, da der in erheblicher Menge dazu verwendete Kunstgummi kein Oel mehr, sondern ein Umwandlungserzeugnis eines vegetabilischen Oeles darstellt, das als Oelkautschuk anzusprechen und wie Kautschuk zu verzollen ist. Die Würfel sind daher als mit Schmirgel versetzte, unlackierte, ungefärbte, unbedruckte Kautschukstückchen ohne eingepreßte Muster, lediglich mit Fabrikzeichen und Sortenbezeichnung versehen, zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Faktis", Stichwort „Oelkautschuk" Absatz 2 und Stichwort „Kautschuktäfelchen" Absatz 1, sowie Vorbemerkung 11c. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 580. Zylinderhülsen. Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht in kleinen Schlauchabschnitten aus einer hellbraunen elastischen Masse mit einer Unterlage von baumwollenem Wirkstoff, die zum Teil in die Masse eingelassen ist. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen ist die elastische Masse als vulkanisierter Kautschukersatzstoff anzusehen. Die Ware ist als Ware aus Kautschukersatzstoff mit einer Unterlage aus baumwollenem Wirkstoff zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kautschukersatzstoffe" Absatz 2, sowie Stichwort „Kautschukwaren" Ziffer 1c und Anmerkung 3. Verwendungszweck: Ersatz für Lederhülsen zum Ueberziehen der Druckzylinder in Spinnereien. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 640. Semreh oder Viskosekappen. Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Semreh oder Viskosekappen bezeichneten Waren stellen sich bei Probe 1 als undurchsichtige weiße, bei Probe 2 als durchsichtige gelblichbraune, etwa 3,5 cm breite und 4,5 cm lange Kappen dar. Nach dem Gutachten von Sachverständigen sind die Kappen ein Zellulosepräparat und werden aus dem als Viskose bezeichneten, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Alkali auf Zellulose erhaltenen Natronsalz der Zellulosexanthogensäure hergestellt. Mit Wasser befeuchtet, sind sie gallertartig und dehnbar. Beim Trockenwerden schrumpfen sie zusammen und erstarren zu einer hornartigen Masse. Die weißen (Probe 1) sind in der Masse gefärbt. Die Waren dienen zum luftdichten Verschließen von Flaschen in der Weise, daß die feuchten Kappen über dem Korken oder Stöpsel und einem Teil des Flaschenhalses gezogen werden. Beim Abtrocknen schrumpfen die Kappen zusammen und legen sich fest um Korken (Stöpsel) und Flaschenhals. Damit die Kappen bis zur Verwendung gallertartig bleiben, erfolgt ihre Versendung in mit desinfiziertem Wasser befeuchtetem Pergamentpapier. Die Kappen sind als Waren aus einem dem Zellhorn ähnlichen Stoffe zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhornwaren". Das Pergamentpapier gehört, als zur unmittelbaren Sicherung der Ware dienend, gemäß § 4 der Taraordnung zum Reingewichte. Herstellungsland ist England.

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. (Professor Dr. Hermann Staudinger Zürich) Deutsche Patentanmeldung St. 15515, Kl. 12o. Angemeldet am 3. September 1910. Ausgelegt am 21. November 1912. Es ist bekannt, daß Terpentinöl beim Erhitzen auf hohe Temperaturen Isopren liefert. Das Verhalten von Terpentinöl bei höherer Temperatur war schon oft Gegenstand von Untersuchungen (Berthelot Ann. Chim. Phys. (3), 39. S. 5, Schulz, Berichte 10, 113, Hlasiwetz und Hintersberger, Zeitschrift f. Chemie 1868, IV, 380). Die Bildung von Isopren bei dieser Reaktion wurde zuerst von Tilden festgestellt; und zwar erhielt er das Isopren beim Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch schwach rotglühende eiserne Röhren. Die Ausbeuten an Isopren sind nach seinem Verfahren jedoch nur gering; nach der im Journ. of Chem. Soc. 45; (1884) S. 417 veröffentlichten Tabelle beträgt sie ca. 5 Prozent. Ferner entstehen bei diesem Verfahren neben Isopren aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, hauptsächlich aber höhersiedende Substanzen und bedeutende Mengen von Gasen. Bei einer Wiederholung des Verfahrens durch Wld. Mokiewsky (Zentr. 1899 I, S. 589) gibt dieser Autor an, nur 1,5 – 3. Proz Rohisopren erhalten zu haben, und weist ferner nach, daß dieses durch eine große Menge Trimetyläthylen verunreinigt ist. Es wurde nun gefunden, daß man Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen in viel besseren Ausbeuten als bei den bisherigen Verfahren erhalten kann, ferner, daß Nebenreaktionen stark zurückgedrängt werden, wenn man nicht von Terpentinölen, sondern von monozyklischen Terpenkohlenwasserstoffen von der Art des Dipentens oder von hauptsächlich aus solchen bestehenden Gemischen ausgeht, und deren Dämpfe nicht unter Atmosphörendruck der hohen Temperatur aussetzt (Journal of the Chem. Society 45 [1884] 417), sondern in verdünntem Zustande. Es seien also beispielsweise geeignete Kohlenwasserstoffe der er-

wähnten Art genannt: die natürlich vorkommenden, wie Limonen (Carven), sowie die synthetisch oder die durch Umwandlung von natürlichen Terpentinölen gewinnbaren, wie synthetisches Dipenten. Die Verdünnung kann entweder durch Zusatz von indifferenten Gasen, wie Stickstoff, oder durch Druckverminderung erreicht werden. Der gute Verlauf der Reaktion wird durch einen Blick auf die Konstitutionsformel leicht verständlich, indem das Dipenten gemäß dem Spaltungs-Schema

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ CH \quad\quad CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ CH_2 \quad\quad CH_2 \\ CH \\ | \\ CH_3-C=CH_2 \end{array}$$

restlos in zwei Moleküle Isopren zerfallen kann. Um günstige Ausbeuten zu erhalten, ist es ferner nötig, die Dämpfe nicht zulange mit der hohen Temperatur in Berührung kommen zu lassen, sondern sie möglichst rasch nach stattgehabter Zersetzung aus dem Bereich der hohen Temperatur zu entfernen. Eine einfache und zweckmäßige Anordnung besteht darin, die hohe Temperatur durch einen mittels des elektrischen Stromes zum Glühen erhitzten Draht hervorzubringen. Man hat zwar derartige glühende Drähte schon bei der Ausführung von pyrogenen Reaktionen benutzt, doch wurde dabei stets bei gewöhnlichem Druck gearbeitet, während das vorliegende Verfahren immer mit verdünnten Dämpfen ausgeführt wird. Die Menge der gasförmigen Produkte ist, wenn die Dämpfe nur auf schwache Rotglut erhitzt werden, nur gering, die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe geht dann auch nur langsam vor sich. Die Aufspaltung der Terpenkohlenwasserstoffe unter Bildung von Isopren erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist, die Menge der gasförmigen Nebenprodukte wächst aber gleichfalls mit steigender Temperatur. Das erhaltene Rohisopren siedet bei 33—40°, hauptsächlich bei 34 bis 35° unter Atmosphärendruck: es besteht, im Gegensatz zu den nach früheren Verfahren erhaltenen Produkten fast völlig aus Isopren. Es soll zur Darstellung von künstlichem Kautschuk und zu chemischen Synthesen Verwendung finden.

Beispiele: I: Der Zersetzungsapparat kann aus einem senkrecht stehenden Messingrohr bestehen, in das, ohne die Wände zu berühren, eine lange Platinspirale eingeführt ist, die mit der Lichtleitung, einem Ampèremeter und einem Widerstand in Verbindung steht. Die Metallröhre ist mit einem weiten, mit heißem Wasser gefüllten Mantel umgeben, wodurch einerseits eine Kondensation der Dämpfe in der Röhre, anderseits eine Kondensation der Dämpfe in der Röhre verhütet werden kann. Das untere Ende der Metallröhre wird mit einer Reihe hintereinander geschalteter Vorlagen verbunden, deren letzte mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht. In das obere Ende der Metallröhre wird außer der Stromzuführung der Ansatz eines Destillierkolbens eingeführt, der mit den zu zersetzenden Kohlenwasserstoff beschickt wird. Vor Inbetriebsetzung wird der Apparat mit Stickstoff gefüllt und auf etwa 20 mm evakuiert. Dann wird der Destillationskolben mittels eines Wasserbades erhitzt, und es werden die Kohlenwasserstoffe unter Durchleiten eines ganz schwachen Stickstoffstromes in die Metallröhre über die rotglühende Platinspirale geleitet. In den ersten, mit Kältemischung gekühlten Vorlagen kondensieren sich höher siedende Kohlenwasserstoffe, die erneut zur Darstellung von Isopren verwendet werden können. In den nächsten Vorlagen kann durch Kühlen auf —80° Isopren verdichtet werden. Man kann so aus Limonen (Carven), Dipenten und ähnlichen Kohlenwasserstoffen eine Ausbeute von 60 Prozent und darüber an Isopren (Sp. 34—40°) erhalten. II: Der Zersetzungsapparat besteht aus einem ca. 50 cm langen Metallrohr (z. B. Messing, Nickel), dessen erstes und letztes Drittel mit einer Kühlschlange dicht umwunden ist und dessen mittleres Drittel, in geeigneter Weise, z. B. durch ein Gebläse, auf Rotgut erhitzt werden kann. Das Rohr ist in dem zu erhitzenden Teil mit einem geeigneten Füllmaterial (z. B. Platin, Nickelspänen oder Bimsstein) gefüllt, um die durchstreichenden Dämpfe rasch auf die erforderliche Temperatur zu bringen. Das Rohr ist einerseits mit einer Eintropfvorrichtung für die Terpenkohlenwasserstoffe, andererseits mit einer Reihe Kondensationsvorlagen und der Vakuumpumpe verbunden. In den von Luft befreiten, evakuierten und genügend geheizten Apparat läßt man die Terpenkohlenwasserstoffe langsam eintropfen. Die Ausbeute an Isopren steht der nach der Arbeitsweise des Beispiels I erhaltenen kaum nach, sie beträgt etwa 50 Prozent der Theorie und darüber.

Patent-Ausspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dämpfe von monozyklischen Terpenkohlenwasserstoffen von der Art des Dipentens oder von hauptsächlich aus diesen bestehenden Gemischen in verdünntem Zustand auf höhere Temperaturen erhitzt. 2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdünnung der Dämpfe durch Druckverminderung bewirkt wird. 3. Ausführungsform des Verfahrens nach Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen der in verdünntem Zustande befindlichen Dämpfe durch einen elektrisch zum Glühen gebrachten Draht ausgeführt wird.

Verfahren zur Darstellung von Isopren und Erythren oder eines Gemisches beider Substanzen aus Fuselöl. Otto Mauck in St. Petersburg. Deutsche Patent-Anmeldung Nr. 13339 vom 14. Mai 1912.

Der Isoamylalkohol, der Hauptbestandteil des Fuselöls, wird beim Durchleiten durch ein bis zur Rotglut erhitztes Eisenrohr unter Bildung von Butadien zersetzt. Diese Reaktion ist zuerst von Caventou (Annalen der Chemie 127,93 [1863]) beobachtet worden und später durch Thiele näher studiert (Ann. d. Chem. 308, 337 [1899]). Wahrscheinlich kann die erste Phase dieser eigentümlichen Reaktion durch folgendes Schema ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH-CH_2-CH_2OH = H_2O + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

Darauf erfolgt die pyrogene Abspaltung von einem Molekül Methan aus dem gebildeten Methylcyclobutan; dieser Prozeß ist von einer Isomerisation in dem entsprechenden Kohlenwasserstoff mit einer offenen Kette begleitet; als Endprodukt entsteht das freie Butadien:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH=CH_2 \\ | \\ CH=CH_2 \end{array} H = CH_4 + \begin{array}{c} CH-CH_2 \\ \| \longleftrightarrow \\ CH-CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH\diagdown\diagup CH_2 \\ | \quad\times \\ CH\diagup\diagdown CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH=CH_2 \\ | \\ CH=CH_2 \end{array}$$

Anmelder hat versucht, den angegebenen Prozeß in seine einzelnen Stufen zu zerlegen. Zu diesem Zweck wurde der Isoamylalkohol zuerst einer Dehydration unterworfen, entweder (nach Ipatjew) mittels Leiten seiner Dämpfe über bis 400° erhitztes Aluminiumoxyd, oder vorher getrockneten roten Phosphor, oder er wurde mit Chlorzink oder ähnlichen Substanzen behandelt. Man erhielt zum Schluß ein Gemisch der Amylene, welches zwischen 30 bis 40° siedete, dessen Hauptbestandteil (ca. 90%) Amylen folgender Konstitution bildete:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH-CH=CH_2$$

Das erhaltene Amylen wurde darauf der Einwirkung sehr hoher Temperatur unterworfen, dabei konnte Anmelder eine sehr interessante Erscheinung beobachten: statt des nach Angaben von Caventou, Thiele und anderen Forschern zu erwartenden Butadiens entstand unter seinen Bedingungen der Reaktion ausschließlich Isopren in einer fast theoretischen Ausbeute; augenscheinlich wird bei pyrogenem Zerfall der Amylene nicht Methan (siehe oben), sondern zwei Atome Wasserstoff abgespalten. Diese Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2-H \end{array}\!\!>C(H)-CH=CH-CH_2=CH_2 + \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}\!\!>C-CH=CH=CH_2$$

Die Darstellung von Isopren durch Erhitzen von Amylen (aus Amylalkohol) ist zwar schon bekannt (vergl. z. B. die französische Patentschrift 427286); bei diesem bekannten Verfahren ist aber die Ausbeute sehr gering, es entstehen nur Spuren von Isopren.

Eine Reihe von Parallelversuchen hat ergeben, daß die Verteilung der hohen Temperatur im Reaktionsgefäß eine sehr wesentliche Bedeutung für die Ausbeute an Isopren hat: eine hinreichende Ausbeute an Isopren erhält man nur in dem Falle, wenn die Amylene durch einen Raum (z. B. ein Rohr) durchgeleitet werden, in welchem bis zur Rotglut auf elektrischem Wege erhitzte metallische Drähte, z. B. Platin oder besser Nickel, sich befinden.

Die Reaktion

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH-CH=CH_2 \rightleftarrows H_2 + \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}\!\!>C-CH=CH_2$$

ist augenscheinlich umkehrbar. Wenn der entweichende Wasserstoff absorbiert wird, verschiebt sich die Reaktion vollständig von links nach rechts.

Den Dehydrogenisationsprozeß der Amylene durch Palladiumschwamm kann man mit der Dehydrogenisation der gesättigten zyklischen Verbindungen vergleichen. Offenbar erleichtert die Anwesenheit einer Aethylenbindung in der Ausgangssubstanz das Entstehen der zweiten (konjugiertes System) durch Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff.

$$\text{Ring mit } CH_2,\ CH_2,\ CH_2,\ CH_2 \longrightarrow \text{Ring mit } CH_2,\ CH_2 \longrightarrow \text{Ring}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH-CH=CH_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}\!\!>C-CH=CH_2$$

Beispiel:

In die Mitte eines Reaktionsrohres von der Länge $^1/_4$ Meter wird axial ein isolierter Stab eingeführt, der an beiden Seiten mit isolierten Sternen versehen ist, welche nach dem Typus der Tantallampe gebaut sind. Zwischen diesen beiden Sternen werden 4 bis 5 Windungen eines dünnen Platindrahtes ($^1/_{10}$—$^1/_{20}$ mm) gewickelt.

Das Rohr wird senkrecht aufgestellt; in das untere geschlossene Ende desselben werden die Amylene mittels eines Röhrchens mit Regulierhahn eingeführt. Die im Innern des Rohres sich befindenden Platindrähte (Totallänge ca. 1 Meter) werden elektrisch bis zur Rotglut erhitzt (10 V: 1,6—2,1 A.). Die Amylene kommen, nachdem sie diesen Teil des Apparates, welcher durch Asbest isoliert ist, passiert haben, in einen Rückflußkühler und einen Dephlegmator, dessen Temperatur durch einen Kühler auf 35° gehalten wird. Das entstandene Isopren wird durch das Ableitungsrohr des Dephlegmators in einen anderen Kühler abgeleitet, kondensiert sich hier und fließt in einen gekühlten Behälter ab. Bei passender (genügend langsamer) Geschwindigkeit des Zuflusses von Amylen verläuft die Reaktion bis zu Ende. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Anmelder hat die Beobachtung gemacht, daß die mit

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH-CH=CH_2$$

isomeren Amylene unter denselben Bedingungen ebenso Isopren liefern. In diesem Falle isomerisieren sich die zuerst entstandenen Allenkohlenwasserstoffe und ähnlichen Verbindungen in Isopren, z. B.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=CH-CH_3 \rightarrow H_2 + \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=C=CH_2 \right\} \longrightarrow$$

$$H_2 + \begin{matrix} CH^3 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C-CH=CH_2$$

Es wurde ferner gefunden, daß die Butylene, welche bei der Dehydration der Alkohole des Fuselöls neben den Amylen entstehen, bei der Einwirkung elektrisch erhitzter Metalldrähte oder erhitzten Palladiumschwamms Butadien liefern.

Diese Beobachtung gestattet es, unmittelbar von Fuselöl ohne vorherige Fraktionierung der Zwischenprodukte auszugehen. Die Mischung der Amylene und Butylene, welche unmittelbar bei der Dehydration des Fuselöls entsteht, wird der Wirkung eines elektrisch erhitzten Nickel- oder Platindrahtes, oder erhitzten feinverteilten Palladiums unterworfen und ergibt zum Schluß ein Gemisch von Isopren und Butadien.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Isopren und Erythren oder eines Gemisches beider Substanzen aus Fuselöl, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole des Fuselöls einzeln oder gemischt nach der Dehydration in entsprechende Kohlenwasserstoffe der Einwirkung elektrisch erhitzter Metalldrähte oder erhitzten Palladiumschwammes ausgesetzt werden.

Kupferseide aus Kuproid. In der Nr. 6 vom 15. März 1913 dieser Zeitschrift wurde über ein neues Kupferoxydammoniak-Verfahren gesprochen, das von einem auf chemischem Wege, nach einem Spezialverfahren hergestellten Kupferpräparat ausgeht, welches unter dem Namen „Kuproid" von der Firma Wassermann & Jaeger in Kalk a. Rh. in den Handel gebracht wird. — Das angeführte Verfahren hat nun inzwischen wichtige Verbesserungen erfahren, wird in mehreren Kunst- und Textilfabriken angewandt und verdient weiter erwähnt zu werden. — Das erste Verfahren bezieht sich auf die Herstellung von Zelluloselösungsflüssigkeit, indem das unter „Kuproid" bezeichnete Kupferpräparat in Pulverform unter Zufuhr von Sauerstoff in Ammoniak aufgelöst wird. Nach diesem Verfahren konnte in der zu erzielenden Lösung ein bestimmtes Kupfergehalt nicht überschritten werden und das Lösungsvermögen dieser Flüssigkeit war ein nur diesem Kupfergehalt entsprechendes. Nun wird aber bekanntlich sehr hoher Wert darauf gelegt, möglichst kupferreiche Lösungen anzuwenden, da das Lösungsvermögen für Zellulose mit dem Kupfergehalt der Metallammoniumverbindung wächst. Versuche haben nun ergeben, daß es gelingt, Lösungen mit einem bis jetzt noch nicht erreichten Kupfergehalt darzustellen, wenn man wie folgt verfährt: 1 Liter Ammoniak von 22° Bé wird bei niederer Temperatur mit 110 g Chlorammonium versetzt und in dieser Flüssigkeit nach und nach 110 g Kupferoxydul (Kuproid) eingebracht. Dies geht, besonders wenn gut gemischt wird, vollkommen und schnell in Lösung. Nachdem alles Kuproid aufgelöst ist, werden bei Einhaltung der niederen Temperatur 116 cc. Natronlauge von 25° Bé. (bei 15° C. gemessen) in kleinen Portionen und bei gutem Umrühren hinzugefügt. Der sich bildende hellblaue Niederschlag setzt sich, sofern die Flüssigkeit in der Kälte aufbewahrt wird, in 2 bis 3 Stunden vollständig ab. Die überstehende Flüssigkeit, die einen sehr erheblichen Kupfergehalt besitzt, wird nun abfiltriert und löst Zellulose und Zellstoff in hohem Grade auf. Selbstverständlich sind die angegebenen Zahlen nur als Beispiele gedacht und es könnten die Mischungsverhältnisse nach oben und unten entsprechend verändert werden. Man kann z. B. mehr oder weniger Chlorammonium anwenden und die Kupferoxydulmenge bis auf 500 per Liter erhöhen. Zu beachtnn ist, daß beim Eintragen von Chlorammonium in Ammoniakflüssigkeit die Temperatur sinkt, beim Zugeben von Kuproid hingegen sofort wieder steigt und daß, wenn man eine gute Zelluloselösung erhalten will, die Temperatur während der ganzen Operation + 3° C. nicht übersteigen darf. Die mit Flüssigkeiten von so hohem Kupfergehalt hergestellten, hochkonzentrierten Zelluloselösungen ergeben in der Kunst-Textil-Fabrikation Produkte von bis jetzt nicht erreichter Stärke und Elastizität. F.

Verfahren zur Darstellung von Diolefinen. Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutsche Patentanmeldung B. 62332, Kl. 12o, vom 15. März 1911.) Es wurde gefunden, daß man Diolefine von großer Reinheit und in guter Ausbeute erhält, wenn man Dihalogenparaffine oder Monohalogenalkylene, oder auch Halogenalkohole und deren Ester mit Substanzen erhitzt, welche aus genannten Verbindungen katalytisch Halogenwasserstoff, oder bei Verwendung der Halogenalkohole bezw. deren Ester, Halogenwasserstoff und Wasser bezw. die in den Estern enthaltenen Säuren abspalten. Wir nennen als solche Mittel z. B. Baryumchlorid, Nickelchlorid, Bleichlorid, Tonerde usw. Um eine Wiedervereinigung des entstandenen Diolefins und des frei entweichenden Halogenwasserstoffs möglichst zu vermeiden, arbeitet man zweckmäßig unter vermindertem Druck und entzieht den aus dem Kontaktraum entweichenden Dämpfen den Halogenwasserstoff durch Absorption mit Lauge oder Kalkmilch oder dgl. Die nach vorliegendem Verfahren dargestellten Diolefine lassen sich insbesondere zur Gewinnung wertvoller Polymerisationsprodukte verwenden. Beispiele: I: Trimetyläthylenbromid $(CH_3)_2CBr-CHBr-CH_3$ wird im Vakuum von 15—20 mm verdampft und langsam über auf etwa 300° erhitztes Baryumchlorid geleitet. Die Dämpfe werden zunächst in einer Waschflasche mit verdünnter Lauge vom Bromwasserstoff befreit und alsdann in einer auf —80° gekühlten Vorlage verdichtet. Man erhält so Isopren von großer Reinheit in sehr guter Ausbeute. II: In gleicher Weise wird Isopren erhalten beim Ueberleiten von Trimethyläthylenchlorid $(CH_3)_2CCl-CHCl-CH_3$, 2·4-Dibrom-2-methylbutan $(CH_3)_2CBr-CH_2-CH_2Br$, 3·4-Dibrom-2-metylhlbutan $(CH_3)_2CH-CHBr-CH_2Br$ über Baryumchlorid oder ähnlich wirkende Kontaktsubstanzen bei 20—50 mm Druck und Temperaturen von 300 bis 500°. III: Leitet man 3-Brom-2-methylbutan-(2) $(CH_3)_2C=CBr-CH_2$ bei 20—30 mm Druck und 450—500° über Tonerde, so erhält man reines Isopren. IV: Trimethyläthylenglycolchlorhydrin $(CH_3)_2C \cdot Cl-CH(OH)-CH_3$ wird bei 18 mm Druck und 350° über Tonerde geleitet. Das Destillat enthält neben Methylisopropylketon einen bei 32 35° siedenden Bestandteil, welcher fast reines Isopren ist. V: In analoger Weise wird der Essigsäureester von 3-Brom-2-methylbutanol-(1) $CH_2(OCOCH_3)-CH(CH_3)-CHBr-CH_3$ beim Ueberleiten über Tonerde bei 30 mm Druck und 400° in Essigsäure, Bromwasserstoff und Isopren zerlegt. Als Beispiel für die Darstellung eines zyklischen Diolefins nennen wir die Umwandlung von Dipentendihydrochlorid (-dihydrobromid) in Dipenten. VI: Man leitet 2-3-Dibrombutan $CH_3 . CH . Br-CH . Br-CH_3$ vom S. P. 47° bei 14 mm, bei 300° und 40 mm Druck über entwässertes Baryumchlorid und erhält in guter Ausbeute Divinyl, das in einer mit Kohlensäure-Toluolmischung gekühlten Vorlage völlig kondensiert wird. VII: Es wird ein Gemisch verschiedener Hexylendibromide, wie es aus Petroleumfraktionen erhalten werden kann, bei 300° und 40—50 mm Druck über wasserfreies Barymchlorid geleitet. Man erhält ein rohes Hexadien vom Sdp. 68—70°. VIII: Das aus Normal-Pentan durch Chlorierung erhältliche Dichlorid wird bei etwa 300° unter einem Druck von ca. 40 mm über wasserfreies Baryumchlorid als Katalysator geleitet. Man erhält so das 1. Metyl-1·3-butadien vom Sdp. 38—45°.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39 b. C. 20 689. Verfahren zur Polymerisierung von unreinem Isopren. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, und Dr. Ossian Aschan, Helsingfors. — 16. V. 11.

39 b. M. 42 978. Verfahren zur Darstellung eines harten, plastischen Materials aus azetonlöslicher Azetylzellulose. — Georg Meyer, Berlin-Schöneberg. — 26. XI. 10.

39 b. R. 34 501. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. — Georges Reynaud, Paris. — 12. XII. 11.

39 b. R. 34 815. Verfahren zur Herstellung eines Produktes mit den Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks. — Dr. Otto Röhm, Darmstadt. — 30. I. 12.

29 a. D. 27 408. Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel (Alkohol und Aether) durch Abkülung der mit den Dämpfen erfüllten Luft für Maschinen zum Spinnen von küustlicher Seide aus Nitrozellulose. — Maurice Denis, Mons, Belg., u. Simon Barbelenet, Reims, Frankr. — 12. VIII. 12.

29 b. B. 68 108. Verfahren zur Herstellung von matten, glanzlosen Gebilden wie Kunstfäden, Kunstseide, Haare, Roßhaare usw. aus Zelluloselösungen. — Benno Borzykowski, Charlottenburg — 11. VII. 12.

28 h. L. 34 247. Vorrichtung zum Imprägnieren von Kork. — John Lowman, Old Kent Road, London. — 18. IV. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Mai 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | **3. Jahrgang Nr. 9**

Aus der Praxis der Kunstseideindustrie.

Von H. Jentgen-Pilnikau i. B.

(Fortsetzung.)

Ist das Kollodium hinreichend entlüftet, so wird es durch Bronzeleitungen in den Spinnsaal gefördert. Bevor es in das kupferne Hauptrohr der Spinnmaschine tritt, wird es noch einmal durch ein gewöhnliches Druckfilter, das aus einer Siebplatte besteht, filtriert. Eine dreistiefelige Druckpumpe drückt das Kollodium alsdann in das Spinnrohr. Von dem Hauptspinnrohr gehen Abzweigungen aus, welche die Kapillarrohren oder die Düsenköpfe tragen.

Beim Trockenspinnverfahren wendet man gewöhnlich Einzelkapillarröhrchen an. Bekanntlich besteht ein Kunstseidefaden aus 16—32 oder auch mehr Einzelfädchen. Für jedes Einzelfädchen ist auch eine Kapillare vorhanden, deren Durchmesser natürlich außerordentlich fein ist. Das Ausmessen dieser Kapillaren geschah früher ziemlich primitiv, indem man sie an ein weiteres Rohr anschmolz und dieses mit Wasser füllte. In einer Minute mußte eine bestimmte Anzahl Tropfen aus der Kapillare fallen. Wurde die Anzahl überschritten, so war sie zu weit (die Folge wären dicke und dadurch harte Fäden gewesen), war die Anzahl zu gering, so war sie zu eng, wodurch Schwierigkeiten beim Spinnen infolge zu häufigen Fadenbruches usw. entstanden.

Heute wird natürlich der Durchmesser der Kapillaren von Glasbläser mikroskopisch gewonnen.

Eine letzte Filtration des Kollodiums geschieht noch unmittelbar vor dem Verspinnen, indem entweder vor den Kapillaren Seidengaze als Filtermaterial angebracht wird, oder ein Scheibchen Gaze in die Düsenkopfverschraubung eingespannt wird.

Diese letzte Filtration ist verhältnismäßig wichtig. Man sollte es kaum glauben, daß trotz all den vorausgehenden sorgfältigen Filtrationen noch Unreinlichkeiten im Kollodium sein könnten. Berücksichtigt man jedoch den geringen Durchmesser der Fadenöffnungen, die durch ein gequollenes, ungelöstes Fäserchen der Baumwolle oder durch ein solches von Filtermaterial augenblicklich verstopft werden können, wodurch ein Elementarfädchen nicht entsteht und infolgedessen der ganze Faden dünner wird, so kann man die Sorgfalt begreifen, welche dem Filtrieren zugewandt werden muß.

Kehren wir noch einmal zum Auflösungsvorgang zurück, so kommen als Lösungsmittel in der Kunstseidefabrikation nur Alkohol, Aether und Methylalkohol in Frage. Beim Trockenspinnverfahren kann Methylalkohol nur mit großer Vorsicht gebraucht werden, da es die Eigenschaft hat, die Seide bezw. das Kollodium nach dem Eintrocknen gern kalkig zu färben. Auch beim Naßspinnverfahren ist dies zu beobachten, namentlich dann, wenn der Methylalkohol Azeton enthält. Aus Sparsamkeitsgründen muß die Verwendung von Aether möglichst eingeschränkt werden, weil einerseits Aether verhältnismäßig teuer ist, andererseits sich wegen seines hohen Dampfdruckes nur schwer wiedergewinnen läßt. Die Zusammensetzung der Auflösungsflüssigkeit ist in den einzelnen Fabriken verschieden und richtet sich naturgemäß auch nach der Art der Wolle und nach der ganzen Art und Weise der Nitrierung. Eine mir bekannte Fabrik, welche nach dem Naßspinnverfahren arbeitet, braucht auf 10 kg sehr dünnflüssig löslicher Wolle 18 kg Aethyalkohol, 12 kg Aether, 16 kg Methylalkohol, gesponnen wird mit 6—8 Atmosphären Druck. Eine andere Fabrik dagegen, welche ebenfalls in Wasser spinnt, braucht als Lösungsflüssigkeit 61,4 Aethylalkohol, 19,3 Methylalkohol und 14,3 Teile Aether, sie spinnt mit 4, 5—8 Atmosphären Druck.

Die vollkommene Wiedergewinnung dieser teuren Lösungsmittel ist nun technisch unmöglich. Spinnt man naß, so geht ein großer Teil der Lösungsmittel in das Spinnwasser. Dieses wird in gut geleiteten Fabriken dadurch auf einen bestimmten Gehalt an Alkohol usw. gehalten, daß frisches Wasser ständig zufließt, ein Teil des Fällbades aber ständig abfließt und in Rohrleitungen mit dem von den Fäden abtropfendem Fällbad der Destillationseinrichtung zugeführt wird. Steigt nämlich der Gehalt des Fällbades an Lösungsmittel über 10 %, so bilden sich die Fäden nicht schnell genug und es tritt ein Verkleben ein, welches den Faden hart und unansehnlich macht.

Auch die auf Blechbobinen aufgewickelten Fäden enthalten noch sehr viel Lösungsmittel. Um dieses wieder zu gewinnen, werden die Bobinen in Trommeln ca. 10 Minuten oder eine Viertelstunde gedämpft. Die

Dämpfe werden durch einen Kühler kondensiert. Die Destillation des Fällbades selbst geschieht in den bekannten großen Kolonnenapparaten, die ohne Blase permanent arbeiten. Trotz aller Verbesserungen und Bemühungen auf dem Gebiete der Wiedergewinnung ist es bis heute unmöglich, mehr als 68—70 % des Lösungsmittels wieder zu gewinnen. Namentlich das teuerste Lösemittel, der Aether, geht fast vollständig verloren. Wenn auch Methylalkohol für sich allein schon Kollodiumwolle auflöst und es im Grunde am einfachsten wäre, nur diesen zu gebrauchen, so ist dieses in der Praxis nicht durchführbar. Abgesehen davon, daß die Qualität der Seide sich verschlechtern würde, ist auch der Preis des Methylalkohols, der für Deutschland der Kontrolle der Holzverkohlungsindustrie Konstanz unterliegt, zu hoch, so daß das Lösungsmittel, das 94% Methylalkohol enthält, wie es Mitscherling in „Kunststoffe" 1912, Seite 264 vorschlägt, in der Praxis kaum Eingang finden dürfte.

Wie man aus dem Gesagten ersehen kann, werden die Herstellungskosten der Chardonnetseide stark durch den Preis der Lösungsmittel beeinflußt. Zur Zeit (Anfang Dezember 1912) kostet Aethylalkohol (96%iger) ca. 82 Mk. per 100 kg, Methylalkohol 90 Mk. per 100 kg, Aether 119 Mk. per 100 kg. Wie sehr sich die Verhältnisse verschlechtert haben, ersieht man daraus, daß im Jahre 1909 Alkohol per 100 Liter mit 36,40 Mk., Aether mit 56,50 Mk. bezahlt wurden. Interessant ist eine aus diesem Jahre stammende Unkostenberechnung einer der größten Fabriken, die nach dem Trockenspinnverfahren arbeitete. Die Berechnung ist eher etwas zu niedrig als zu hoch gehalten, sie bezieht sich auf die Herstellung eines Kilogramm im Großbetriebe.

Rohmaterial	Mk. 6,31
Hilfsmaterial	„ 0,30
Kraft und Licht	„ 0,55
Löhne	„ 2,41
	Mk. 9,57

Hiervon gehen ab für die Wiedergewinnung von Alkohol und Aether 0,68 Mk., es bleiben demnach 8,89 Mk. Hierzu kommen noch für Saläre und Generalunkosten 0,53 Mk., für die Abschreibungen 0,37 Mk. Demnach betragen die Herstellungskosten 9,79 Mk. Heute sind aber die Herstellungskosten bedeutend höher infolge der allgemeinen Steigerung der Preise für die Rohmaterialien sowie der Arbeitslöhne. Zu berücksichtigen ist auch, daß in den letzten Jahren keine derart einschneidenden Verbesserungen gemacht worden sind, welche die Herstellungskosten hätten beträchtlich sinken lassen.

Merkwürdigerweise ist die Tatsache, daß ein Gemisch aus Alkohol und Benzol (sogenanntes 90er doppelt rektif. Handelsbenzol) Kollodiumwolle in der Wärme glatt auflöst, in den Kreisen der Kunstseidetechniker kaum bekannt. Ich habe mit Gemischen, die bis zu 70 % Benzol enthielten, bei 80 Grad Kollodiumwolle von 11,6 % Stickstoff klar gelöst und hieraus Fäden gesponnen, die allen Anforderungen genügten. Sollte sich das Verfahren in der Technik im großen durchführen lassen — unangenehm bleibt immerhin das Erwärmen —, so würden die Herstellungskosten wesentlich verbilligt werden, obschon das Benzol augenblicklich sehr teuer ist und der Marktpreis zurzeit 30 Mk. per 100 kg beträgt.

Gesponnen wird, wie bereits erwähnt, entweder durch Kapillarröhrchen oder durch Spinndüsen. Letztere haben beim Naßspinnverfahren allgemeine Aufnahme gefunden. Die Herstellung dieser Düsen war bis vor kurzer Zeit noch durch ein Patent geschützt. Sie geschieht, indem man in der Längsrichtung eines Glasstabes dünne Platindrähte einschmilzt, deren Durchmesser den zukünftigen Düsenöffnungen entsprechen. Dieser Stab wird in einzelne Plättchen verschnitten, welche alsdann als Boden in kleine Glaszylinder eingeschmolzen werden, derart, daß ein fingerhutförmiger Körper entsteht, aus dem die Platindrähtchen durch Königswasser gelöst werden. Abgesehen vom Durchmesser der Düsenöffnungen ist auch die Bodenstärke der einzelnen Düsen konstant zu halten, da schon geringe Abweichungen den Weg, welchen das Kollodium durch die engen Oeffnungen machen muß, verlängern oder verkürzen, wodurch der Querschnitt des Fadens verändert wird. Die Düsen kosten zurzeit 2—2,50 Mk. per Stück. Sie haben den Uebelstand, daß bei geringen Druckschwankungen oft auch ohne jede äußere Ursache der Boden platzt, so daß ihr Abgang verhältnismäßig groß ist. Moderne Metalldüsen habe ich noch in keiner Nitroseidenfabrik angetroffen. Die beliebte Verwendung von Platin ist allerdings ausgeschlossen, da bei dem verhältnismäßig hohen Spinndrucke des viskosen Kollodiums diese zu massiv hergestellt werden müßten. Schwierigkeiten bereitet immer das Reinigen der Glasdüsen, welche im Gegensatz zu Metall-, namentlich Platindüsen, die schnell ausgeglüht werden können, nur auf chemischem Wege durch Auskochen mit Säure gelingt. Schwenkdüsen, wie sie in modernen Fabriken heute angewandt werden, sowie Titerpumpen und Zwirnvorrichtungen scheinen keinen Platz in der Chardonnetkunstseidefabrik zu finden. Der Grund hierfür ist mir unerklärlich. Vielleicht liegt es daran, daß die früheren Konstruktionen, die sich allerdings sehr schlecht wegen ihrer technischen Mängel bewährt haben, die Fabriken nicht nur von einer Anschaffung, sondern auch von weiteren Versuchen abgeschreckt haben, sehr zu Unrecht, denn heute hat man Klappdüsen mit Zwirnvorrichtung und Titerpumpen zur Verfügung, die zwar die Spinnmaschinen erheblich verteuern, dafür aber bedeutend an Arbeitslöhnen sparen.

Nach dem Dämpfen werden die Bobinen getrocknet. Das Trocknen selbst muß mit aller Vorsicht geschehen, damit die Fäden nicht zu trocken werden, da sie sonst sich infolge ihrer elektrischen Eigenschaften nur schwierig verzwirnen lassen. Zu trockene Fäden stoßen sich gegenseitig ab, infolgedessen wird der Abfall, der beim Zwirnen entsteht, bedeutend größer. Außerdem ist wohl zu beachten, daß die Fäden noch explosiv sind und elektrische Spannungen gegebenenfalls zu einer Entzündung Anlaß geben können.

Das Zwirnen bezweckt, dem Faden einen sog. Vordraht zu geben, der durch 80—200 Umdrehungen per laufenden Meter erzielt wird. Die eigentliche Zwirnung des Fadens geschieht erst viel später, nachdem der Faden denitriert, gebleicht und gefärbt ist, in sog. Effektzwirnereien. Während die Kunstseidefabriken früher das gebleichte Produkt verkauften und die weitere textil-technische Verarbeitung dem Käufer überließen, sind in letzterer Zeit die größeren Fabriken dazu übergegangen, das Färben und Effektzwirnen in eigenem Betriebe zu unternehmen. Da dieses den kleineren Fabriken wegen ihrer geringeren Produktion unmöglich ist, wird auch die Stellung dieser den größeren Fabriken gegenüber wesentlich geschwächt. Abgesehen von einzelnen Bobinen, deren Seide durch Unachtsamkeit und Fahrlässigkeit beschädigt wurde, ist die Seide so, wie sie in den Zwirnsaal gelangt, durchschnittlich erstklassig, soweit der ganze Fabrikationsprozeß bis dahin normal verlaufen ist. Erst im Zwirnsaal fangen die Fehler an, welche die Seide später in Sekunda- und Tertia-Ware bezw. Abfall klassieren. Es ist natürlich darauf zu achten, daß der Abfall, der fast

nur in der Zwirnerei entsteht, keinen zu großen Prozentsatz ausmacht.

Das Zwirnen selbst findet durchgehends auf Ringzwirnmaschinen statt, da der Faden von den leichten Blechbobinen direkt abgezogen werden kann, ohne daß er vorher, wie dies bei den Glasbobinen noch der Fall ist, umgespult zu werden braucht.

Nach dem Zwirnen werden die Spulen abgehaspelt und gebunden. Zwirnen sowie Haspeln und Abbinden (Fitzen) geschieht von weiblichen Arbeitskräften, die im Akkord arbeiten. Nach meinen Erfahrungen ist es aber vorzuziehen, wenn namentlich in der Zwirnerei im Tagelohn in Verbindung mit einem Prämiensystem gearbeitet wird, da hierdurch viel weniger Sekundaware entsteht. Hierbei eine scharfe Kontrolle auszuüben, ist zudem sehr schwer, da sich erst in der letzten Arbeitsphase, der Sortierung, herausstellt, wieviel Sekundaware auf die einzelne Charge entfällt.

Die Menge Abfall, die jede Arbeiterin pro Tag macht, kann man schon leichter kontrollieren und durch Strafbestimmungen und dergl. auf ein erträgliches Maß reduzieren, wenn auch alle möglichen Wege versucht werden, um den Seidenabfall auf irgendeine Art und Weise unauffällig verschwinden zu lassen.

Die Seide wird in Strangform denitriert. Die Vorschläge, welche gemacht worden sind, die Seide schon auf den Bobinen zu denitrieren, haben sich in der Praxis nicht bewährt.

Das **Denitrieren** selbst ist lange ein Schmerzenskind der Kunstseidefabrikation gewesen. In einer Unmenge von Patenten sind Verfahren beschrieben und geschützt worden, welche das Denitrieren verbessern und verbilligen sollten. Die meisten sind aber nach mehr oder weniger eingehenden Erprobungen in der Praxis wieder sang- und klanglos verschwunden. Große Hoffnungen hatte man sich seinerzeit auf das Verfahren nach **Richter** gemacht. Meine damaligen Versuche zeigten aber bald, daß die Seide zu stark von den Kupfersalzbädern angegriffen wurde. Meines Wissens ist das Verfahren auch nirgendwo in der Praxis eingeführt worden.

Als Denitrierbad wendet man heute 5 prozentige Natriumsulfhydratlösung sowie Schwefelkalziumlösung an. Setzt man zu letzterer geringe Mengen bestimmter Salze, so arbeitet dieses vorzüglich, ohne die Seide, wenn sie nicht zu lange im Bade gelassen wird, zu schwächen. Worauf eigentlich die eigentümliche, regulierende bezw. mäßigende Wirkung dieser Salze zurückzuführen ist, ist mir selbst nicht erklärlich, ich kann nur vermuten, daß sich hierbei gewisse Kontaktwirkungen äußern.

Beim Arbeiten mit Schwefelkalziumlösung entsteht Ammoniak sowie Schwefelammonium. Das Denitrieren wird deshalb unter guten Abzügen vorgenommen, wobei schwefelsaures Ammoniak und Schwefelammonium als Nebenprodukte gewonnen werden. Auch dadurch werden die Herstellungskosten weiterhin verbilligt. Das Schwefelammonium ist, wie bereits bemerkt, namentlich auf den fertig denitrierten Faden von schädlicher Wirkung, indem es diesen schwächt. Infolgedessen bedarf die Denitrierung einer ständigen, scharfen Ueberwachung, damit die Seide rechtzeitig aus dem Bade herausgenommen wird.

Die Ueberwachung geschieht durch analytische Kontrolle des Denitrierbades. Vor Beginn der Denitrierung muß das Bad so stark sein, daß 1 ccm etwa 29—30 ccm $^1/_{30}$ Normaljodlösung verbraucht. Nachdem die Seide etwa 2 Stunden denitriert wurde, wird eine Probe des Bades wieder titrimetrisch untersucht. Dies wiederholt man nach einer Viertelstunde. Falls die Differenz nicht mehr als 0,4 ccm $^1/_{30}$ Normaljodlösung beträgt, gilt die Denitrierung als beendet. Andernfalls muß noch $^1/_4$ Stunde gewartet werden. Zuletzt ist darauf zu achten, daß der gesamte Schwefelniederschlag, der sich bei Beginn der Denitrierung auf den Fäden bildet, im Verlauf des Prozesses sich aber wieder in der Schwefelkalziumlösung auflöst, von den Strängen verschwunden ist, so daß sich weder Flecken noch Streifen zeigen. Zeigen sich aber solche noch nach Beendigung der Denitrierung, so müssen die streifigen Stränge für sich in ein normales, frisches Denitrierbad eingesetzt werden. Der Titerrückgang ist bei einer solchen Operation unbedeutend, etwa 4—6 ccm Jodlösung, so daß dieses Bad nach entsprechendem Zusatz von Schwefelkalzium für eine neue frische Operation dienen kann.

Die fleckigen Stränge werden in einem gebrauchten noch warmen Denitrierbade (welches also möglichst reich an Schwefelammonium ist) rasch einige Male umgezogen bis zum Verschwinden der Schwefelflecke.

Im allgemeinen hat als Norm zu gelten, daß es vorteilhaft ist, bei möglichst niedriger Temperatur mit möglichst geringen Zusätzen zu arbeiten und die Seide nicht überflüssig lange im Denitrierbade zu lassen.

Der Gehalt des Denitrierbades sinkt bei richtiger Ausnützung des Bades derart, daß 1 ccm des Bades 13—14 ccm³ $^1/_{30}$ Normaljodlösung verbraucht.

Infolge der starken Anreicherung an Schwefelammonium ist es leider nicht möglich, ein einmal gebrauchtes Bad durch Zusatz von frischer konz. Schwefelkalziumlösung wieder aufzufrischen. Die Seide würde darin derart angegriffen, daß sie geradezu auseinanderfiel. Die gebrauchten Bäder müssen deshalb direkt auf die Gewinnung der Nebenprodukte hin verarbeitet werden, worauf hier nicht weiter eingegangen werden kann. Es sei nur noch bemerkt, daß diese Gewinnung von Nebenprodukten nicht immer lohnend ist, im Gegenteil zuweilen noch Kosten verursacht, aber dann unbedingt notwendig ist, wenn man nicht weiß, wohin man die Denitrierabwässer ableiten soll.

Das Denitrieren geschieht vielfach in Tongefäßen. Leider springen diese leicht, da das Denitrieren in der Wärme bei etwa 50—55° vorgenommen wird. Besser sind deshalb aus armiertem Eisenbeton hergestellte Gefäße, der im Gegensatz zu hölzernen Kufen von dem Bade nicht angegriffen wird. Unangenehm sind allerdings die etwas rauhen Wände des Betons, wodurch die Seide bei unachtsamem Hantieren leicht beschädigt werden kann. Am besten verkleidet man deshalb die Wände mit Porzellankacheln.

Die denitrierte Seide wird gebleicht, titriert und geputzt, worauf weiterhin noch eingegangen wird.

Das **Kupferoxydammoniakverfahren** hat heute seine eigentliche Blütezeit hinter sich. Wenn es auch nie völlig vom Markte verdrängt werden kann, wie die Chardonnetseide, so hat es doch mit der starken Konkurrenz der Viskoseseide zu kämpfen. Für gewisse Zwecke ist glücklicherweise die Kupferseide wegen ihres etwas glasigen, härteren Glanzes besser geeignet als die Viskoseseide, also namentlich dann, wenn es auf starke Effekte ankommt, wie bei Litzen, Borten u. dgl.

Die Kupferseide wird hauptsächlich von den Elberfelder Glanzstoffabriken sowie ihren Tochtergesellschaften hergestellt und auf den Markt gebracht. Es ist dieser Fabrik nicht nur gelungen, als erste Kupferseide hergestellt zu haben und ihr Verfahren im Laufe der Zeit auf eine hohe technische Vollendung zu bringen, sie hat sich auch gegenüber allen Konkurrenzbestrebungen auf der Höhe zu halten verstanden, allerdings nicht zum mindesten dadurch, daß sie ihre Vormachtstellung auf das energischste ausnützte.

Die **Elberfelder Glanzstoffabriken** arbeiten nach dem sogenannten Kälteverfahren, wobei die Baumwolle in der Kälte in Kupferoxydammoniaklösung aufgelöst wird.

Interessanter sind die neueren Verfahren, die von Linkmeyer und Foltzer ausgearbeitet wurden. Nach Linkmeyer arbeitet die Glanzfäden A.-G. in Petersdorf im Riesengebirge, nach Foltzer die Hanauer Kunstseidefabrik A.-G in Groß-Auheim bei Hanau. Die beiden letztgenannten Fabriken haben ihren Aktionären bisher noch wenig Freude gemacht. Die Schuld dürfte aber weniger an den Verfahren selbst als an mangelnder, betriebstechnischer Erfahrung liegen. Ueberhaupt wird in betriebstechnischer Beziehung noch sehr viel gesündigt. Zur Illustrierung zwei Beispiele aus meiner Praxis, die ich noch beliebig vermehren könnte. So war in einer Fabrik ein Reißwolf zum Lockern der Wolle, die bekanntlich in Ballen stark zusammengepreßt bezogen wird, eine vollständig unbekannte Vorrichtung, das Auflockern wurde von zwei Arbeitern besorgt, die die Wolle auseinanderzupften. Eine andere Fabrik bezog ungebleichte Wolle, die sie dann in eigenem Betriebe bleichte, obschon sie nur ein ganz geringes Quantum Seide täglich produzierte. Wie unrationell ein derartiges Verfahren ist, liegt auf der Hand. Solche und ähnliche Sünden können aber das beste Verfahren unrentabel machen.

Linkmeyer soll Kunstseide aut folgende Weise herstellen:

Die vom Bleichen noch feuchte Wolle wird auf einer „Pappmaschine" in Schichtenform gebracht und 420 Kilo feuchte Wolle, die einem Trockengewicht von ca. 135 Kilo entspricht, mit einer Lösung von 196 kg Kupfersulfat in 2000 l Wasser vermischt. Hierzu kommen 150 l Natronlauge von 1,365 spez. Gewicht. Im Holländer wird alsdann die Wolle und die Blaumasse gut durcheinandergemischt und nach dem Einfüllen in Säcken unter hydraulischen Pressen stark gepreßt und getrocknet.

Zur Herstellung der Zelluloselösung wird der Sackinhalt, der aus Zellulose und Kupferhydroxyd besteht, in einer eisernen Trommel mit Ammoniak und etwas Lauge ca. 10 Stunden gerührt und nötigenfalls mit Wasser bis zur Herstellung der gewünschten Viskosität verdünnt. Alsdann wird Zucker oder Glukose zugesetzt und hierauf die Lösung unter einem Druck von 3 Atm. durch drei eiserne Filterpressen mit je 10 Platten filtriert. Als Filtermaterial dient feiner weißer Sand zwischen feinen eisernen Drahtnetzen.

Beim Spinnen werden Schwenkdüsen angewandt. Als Fällbad dient Schwefelsäure von 22 Bé, neuerdings soll aber warme Lauge angewandt werden.

Wie man sieht, ist das Verfahren von Linkmeyer ziemlich kompliziert. Die Auflösung der Wolle läßt sich viel einfacher gestalten und ist es durchaus nicht nötig, das Kupferhydroxyd in bezw. auf der Faser selbst zu erzeugen sowie im Holländer die ganze Masse durchzumischen, um eine verbesserte Lösefähigkeit der Wolle zu erzielen. Kupferhydroxyd, Wolle, Ammoniak und Lauge in den entsprechenden Verhältnissen miteinander und unter Rühren gemischt ergibt eine völlige Lösung der Wolle in dem gebildeten Kupferhydroxydammoniak. Das Verfahren nach Linkmeyer hat übrigens noch den Nachteil, daß es schwer hält, die Masse von dem durch chemische Umsetzung entstehenden Natriumsulfat zu befreien. Ein Gehalt an Natriumsulfat setzt aber bekanntlich die Lösefähigkeit des Kupferoxydammoniaks ganz bedeutend herab.

Linkmeyer hat aber das Verdienst, zuerst erkannt zu haben, welchen Einfluß ein geringer Zusatz gewisser organischer Körper, namentlich von Kohlehydraten auf die Haltbarkeit der Zellulose-Kupferoxydammoniaklösung ausübt. Während die Lösung ohne Zusatz im höchsten Falle drei Wochen haltbar ist, und sich hierauf unter starkem Rückgang der Viskosität zersetzt, besitze ich eine nach Linkmeyer hergestellte Lösung, die Zucker enthält, schon seit zwei Jahren, ohne daß sie ihre ursprünglichen Eigenschaften, wie sich aus einem vor kurzem unternommenen Spinnversuch ergab, im geringsten geändert hätten.

Eine zuckerhaltige Lösung, auf einer Glasplatte ausgebreitet, trocknet vollständig klar und durchsichtig auf, während sie ohne Zuckerzusatz einen mattblauen, undurchsichtigen Film ergibt.

Den Gebrauch der Glasbobinen hat auch Linkmeyer umgangen. Die Fäden werden nach seinem Verfahren auf Aluminiumbobinen aufgewickelt. Das Metall der Wickelbahn ist durchlocht und auf der Wickelseite mit einem Tuchstreifen überzogen. Die bewickelten Bobinen werden zu einer Röhre zusammengesetzt und alsdann von innen und außen mit Wasser bespritzt. Hierdurch wird ein gründliches Auswaschen viel eher erzielt als durch einfaches Ueberrieseln mit Wasser, da hierbei auch die unteren Lagen sorfort mit frischem Wasser in Berührung kommen.

Einfacher als Linkmeyer stellt man Kupferseide nach dem Verfahren der Hanauer Kunstseidefabrik dar.

Auch die Hanauer Kunstseidefabrik geht von Kupfersulfat aus, fällt aus der Lösung Kupferhydroxyd, vermischt diesen mit Baumwolle unter Zusatz einer entsprechenden Menge Ammoniak, setzt wie Linkmeyer Zucker hinzu, saugt den überschüssigen Ammoniak ab, verdünnt Wasser auf die gewünschte Viskosität und verspinnt den Faden durch kapillare Einzelröhrchen. Der gesponnene Faden wird auf Glasbobinen aufgewickelt, zur Entfernung des Kupfers mit Säure ausgewaschen, dann mit Wasser ausgesüßt, getrocknet und nachher auf einfach konstruierten Spulmaschinen auf Holzrollen umgespult, die dann auf eine Etagenzwirnmaschine gesteckt werden. Der Faden wird alsdann gezwirnt, gebleicht und versandfähig gemacht. Eine sehr große Rolle spielt auch in der Herstellung der Kunstseide nach dem Kupferverfahren die Frage nach der Wiedergewinnung von Kupfer und Ammoniak.

Theoretisch müßte es zu erreichen sein, daß alles Kupfer und Ammoniak wieder gewonnen wird, obschon dieses natürlich in der Praxis sich nicht durchführen läßt. An der Frage der Wiedergewinnung dieser teueren Materialien dürfte es auch liegen, daß die Hanauer Kunstseidefabrik bisher noch keinen Gewinn gebracht hat.

Es dürfte vielleicht nicht uninteressant sein, wenn in folgendem gezeigt wird, wie die Herstellung von Kupferseide zur Zeit im Großbetriebe erfolgt.

(Fortsetzung folgt.)

Ballon- und Aeroplanstoffe.

(Fortsetzung.)

Von Gerhard Hübener.

Einen unzweifelhaften Fortschritt bedeuten die neuerdings in den Handel gekommenen metallisierten Ballonstoffe, bei denen der Stoff auf der äußeren Seite mit einer dünnen Metallschicht überzogen wird. Zu diesem Zweck wird der aus der Spreadingmaschine kommende Stoff mit Metallpulver eingestäubt, welches auf der weichen Gummitafel festklebt und nachher im Kalander festgewalzt und geglättet wird. Als Metall benutzt man ausschließlich Aluminium, das leicht und gegen den Sauerstoff der Luft sowie Feuchtigkeit beständig, auch



gegen Kautschuk, Schwefel und die üblichen Füllmittel unempfindlich ist. Ein metallisierter Ballonstoff läßt das Wasser glatt ablaufen, reflektiert das Licht einschließlich der ultravioletten Strahlen und verhindert so die oxydierende Wirkung des ersteren, sowie die verhängnisvolle allzuschnelle Erwärmung der Ballonhülle durch sie.

II. Gummimasse. Für die Gummierung der Ballonstoffe kommen nur sehr wenig und zwar die besten Rohgummisorten in Betracht, am meisten eignet sich der feinste Hevea-Kautschuk, welcher unter der Bezeichnung Para fine hard cure gehandelt wird. Derselbe stammt von alten Bäumen, ist gut geräuchert und in stets gleichmäßiger Qualität im Handel zu haben. Es ist hier die Unterscheidung von Para fine soft cure und Para fine hard cure von den übrigen Parasorten besonders wichtig; hard cure ist durch stärkere Räucherung erzielt und zeichnet sich dadurch aus, daß die einzelnen Kautschuklagen sich leichter voneinander trennen lassen; soft cure bildet etwas homogenere Ballen mit schwerer Trennbarkeit der einzelnen Lagen. Der Qualitätsunterschied zwischen diesen beiden Sorten ist aber nicht bedeutend. Als Para entrefine oder medium bezeichnet man minder gut geräucherte Ballen, die zum Teil Einschlüsse von Milchsaftserum enthalten. Als Para coarse oder cernamby bezeichnet man die in den Figelinhas, Kalabassen und sonstigen Arbeitgefäßen in reichlicher Menge zurückbleibenden Reste, die nicht durch Räuchern koaguliert werden, dazu kommen noch jene Mengen, die beim Zapfen am Baum direkt koagulierten; diese Rückstände von Kautschuk werden zu flachen Kugeln und Streifen zusammengeklebt. Noch minderwertiger ist der Abfall der beiden Sorten, der zu Klumpen geformt als Negerkopf (negrohead, cabeça de negro) gehandelt wird. Diese geringen Parasorten, sowie afrikanische Kautschuke, z. B. aus dem Kongogebiet oxydieren infolge ihres Gehaltes an Fermenten sehr schnell, sie dürfen daher für Ballonstoffe keine Verwendung finden. Ein Teil der guten Parasorte kann jedoch durch stark geräucherte Plantagen-Sheets oder durch von Hevea-Sorten stammenden Peruvian balls ersetzt werden, doch darf der Ersatz höchstens 40% vom Gesamtkautschukgewicht betragen und muß bei der Vulkanisation hierauf entsprechend Rücksicht genommen werden, um unangenehme Folgen zu vermeiden. Beide Gummisorten nämlich, besonders Peruvin balls, benötigen bei gleicher Heizung einen größeren Zusatz von Schwefel. Ein Beimischen von soft cure Para oder Weak Para, die nicht von einheitlicher Beschaffenheit sind, oder von minderwertigen Gummisorten wie Peruvian-Tails und entharzter Guayule ist durchaus zu verwerfen, da diese sich nicht gleichförmig heizen, also bei der Vulkanisation unüberwindliche Schwierigkeiten verursachen und auch nach einiger Zeit leicht verharzen.

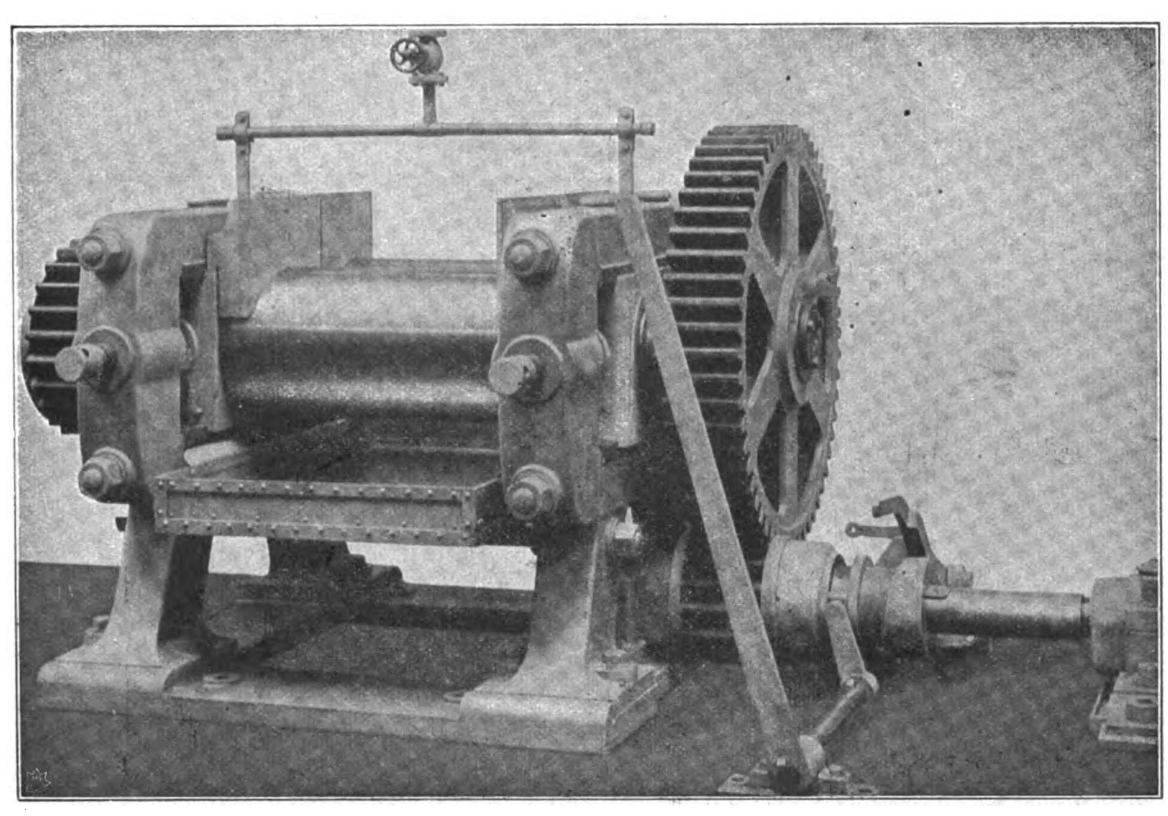


Fig. 3. Waschwalzwerk 400 : 800 mm mit Ringschmierlagern (Paul Troester, Hannover-Wülfel).

Bevor der im Handel befindliche Rohkautschuk aber zur Herstellung der Streichmasse verwendet werden kann, muß er erst durch einen Waschprozeß von seinen Verunreinigungen, wie Sand, Rindenstückchen etc. befreit werden. Bei den guten Parasorten ist nun der Waschverlust sehr gering, da sie infolge der sorgfältigen Koagulierung und Trocknung über Rauch das reinste Material, welches der Wildkautschukproduktion entstammt, darstellen. Die geringeren Parasorten und die meisten Afrikaner sind jedoch stark von solchen Fremdkörpern durchsetzt, so daß eine vollständige Entfernung derselben äußerst schwierig ist. Zum Zwecke der Reinigung werden die großen Kautschukstücke zunächst entsprechend zerkleinert und kommen dann in große, mit warmem Wasser von 50° C. gefüllte Waschbottiche, in denen sie ungefähr drei bis fünf Stunden verbleiben und von den gröbsten Verunreinigungen befreit und auch etwas plastischer gemacht werden. Zu langes und starkes Erwärmen würde den Kautschuk zu sehr erweichen und seiner Qualität schaden, er würde den „Nerv" verlieren, außerdem würde sich der Schmutz sehr schwer aus dem weichen Material abscheiden. Von hier passiert der Kautschuk ebenfalls in zerkleinertem Zustand die Waschwalzen, in denen er vollständig zerquetscht und zerrissen wird, da die Walzen sich gegeneinander mit verschiedener Geschwindigkeit drehen. Die Waschwalzen bestehen aus einem nebeneinanderliegenden Walzenpaar — seltener aus drei Walzen, — die mit Riffelungen versehen sind. Ueber den Walzen führt ein Rohr her, aus dem während des Waschens aus mehreren Oeffnungen ständig Wasser auf den Kautschuk und die Walzen fließt, das ersteren kühlt und die mechanischen Verunreinigungen heraus- und fortspült. Der Kautschuk passiert ein ganzes System solcher Walzenpaare, deren Abstand immer enger und deren Riffelungen immer feiner werden und bei dem letzten Paare schließlich ganz wegfallen, so daß zuletzt der Kautschuk in einem dünnen „Fell" erhalten wird. Vielfach erfolgt noch vor dem Passieren der letzten Walze eine Behandlung des Kautschuks in einem Holländer. Dieser ist ähnlich wie der bei der Papierfabrikation verwendete; die mit großen Riefen, fast Schaufeln

ausgestatteten Walzen des Holländers beseitigen noch die letzten anhaftenden Reste von der durch die Waschwalzen in kleine Teilchen zerrissenen Kautschuksubstanz. Durch die genannten Prozesse wird das Produkt von Sand, Pflanzenresten, Humus, Stofffasern, Gerbstoffen, Alkaloiden, Salzen etc. befreit und man erhält den „gewaschenen Rohkautschuk". Das Trocknen des gewaschenen Kautschuks geschieht entweder in großen, gut ventilierten und durch Dampfheizung erwärmten Trockenböden oder in Vakuumkammern. Im ersteren, meist angewandten Falle, werden die „Felle" auf rund gehobelten Holzbalken in Abständen von 10 bis 15 cm aufgehängt. Durch Ventilatoren muß dann ein Luftstrom parallel zu den Fellen entweder von Seite zu Seite, oder von unten nach oben hindurchgeleitet werden. gehängt werden und zwar können die aus Para und anderen festen Sorten bestehenden Felle vorteilhaft auf 4 Meter abgezogen und aufgehängt werden, ohne daß sie während des Trocknens abreißen und zur Erde fallen.

Nach dem Waschen und Trocknen kommt der nunmehr technisch reine Rohkautschuk in den Mischraum, wo er mit zweckentsprechenden Zusatzstoffen und wenn die Mischung zur Heißvulkanisation bestimmt ist, mit dem hierzu erforderlichen Schwefel vermischt wird. Das innige Vermengen der einzelnen Bestandteile geschieht auf dem Mischwalzwerk. Dieses besteht aus zwei horizontal nebeneinanderliegenden und sich mit ungleicher Geschwindigkeit gegeneinander drehenden Walzen, welche aus bestem Schalenhartguß hohl gegossen, mit einer Vorrichtung für Dampfheizung und Wasserkühlung versehen und an der Ballenfläche rauh gedreht sein sollen. Eine der Walzen ist in den Ständen verschiebbar gelagert, so daß der Abstand reguliert werden kann. Die innige Vermengung wird dadurch ermöglicht, daß der Kautschuk in den erwärmten Walzen durch das Quetschen und Kneten erweicht und die Fähigkeit annimmt, gepulverte Substanzen aufzunehmen. Das Mischen wird nur so lange fortgesetzt, bis die Füllstoffe im Kautschuk gleichmäßig verteilt sind und die Masse homogen geworden ist, da ein zu langes Walzen der Zähigkeit des Rohkautschukes schaden würde. Aus dem gleichen Grunde ist ein zu starkes Erhitzen der Mischung zu vermeiden; in solchem Falle müssen die Walzen durch Kühlen auf die richtige Temperatur gebracht werden. Als Mischungen haben sich nach Churrel[1]) in der Praxis folgende bewährt:

Fig. 4. Waschwalzwerk mit 3 geriffelten Hartgußwalzen 380 : 700 mm (Paul Troester, Hannover-Wülfel).

Der Trockenboden ist zweckmäßig möglichst geräumig und dunkel, damit die schädliche Einwirkung des Tageslichtes auf die Qualität verhindert wird. Bei gut eingerichteten Trockenböden läßt sich in 8 bis 10 Tagen ein vollkommen trockenes Produkt erreichen. Die Vakuumkammern haben allerdings den Vorteil, daß die Felle in 1—2 Stunden trocken sind, jedoch nur scheinbar, da die Entfernung des durch Quellung aufgenommenen Wassers aus dem innersten Innern wegen der getrockneten äußeren Oberflächen nur sehr schwierig und nicht vollständig gelingt, außerdem ist bei der größten Vorsicht und peinlichsten Bedienung eine Qualitätsschädigung nicht zu vermeiden. Um schnellere Trocknung auf den Böden zu erzielen, ist es mitunter zweckmäßig, die Felle sofort, wenn sie vom Waschwalzwerk kommen, zunächst in einer Zentrifuge auszuschleudern, da die Hauptmenge des Wassers an der Oberfläche des Kautschuks haftet. Zentrifugen dürfen jedoch nur zum Vortrocknen benutzt werden und man soll dann nur wenige Felle kurze Zeit im Apparate belassen, zum Nachtrocknen müssen die Felle noch entsprechend lange Zeit auf dem Boden oder in der Trockenkammer auf-

Mischung A zur Erzielung der Gasdichte,

Hard cure fine Para	4,000 kg
Paraffin, Schm. P. ca 66°	0,030 „
Schwefel, doppelt gesiebt	0,400 „
Magnesium oxyd, dopp. ges. (Magnesia usta)	0,170 „
	4,600 kg

Mischung B zur Erhöhung der Zerreißfestigkeit des Gewebes,

Hard cure fine Para	4.000 kg
Paraffin, Schm. P. ca. 66°	0.040 „
Magnesiumkarbon. dopp. gesiebt. (Magnesia alba)	2.600 „
Magnesiumoxyd „ „ (Magnesia usta)	0.360 „
Schwefel fein	0.400 „
	7.400 kg

[1]) Gi-Ztg. Jahrg. 26. Nr. 22.

Mischung C zur Erzielung der Gasdichte bei kalt vulkanisierten Stoffen,

Hard cure fine Para	4.000 kg
Paraffin, Schm. P. ca. 66°	0.050 „
	4.050 kg.

Da die zum Gummieren von Geweben in Betracht kommenden Mischungen nach dem Mischprozeß wieder gelöst werden müssen, und nicht wie bei Mischungen im allgemeinen üblich nach dem Verarbeiten, Formen etc. direkt der Vulkanisation unterworfen werden, so sind beim Mischen ganz bestimmte Vorschriften zu befolgen, welche Churrel für seine vorstehenden Rezepte folgendermaßen angibt.

„Zum Mischen und Homogenwalzen der Zusammenstellungen wähle man ein Mischwerk von ungefähr ein Meter Walzenlänge. Die Mischungen sollen höchstens 8 kg Kautschukgewicht haben, und die einzelnen Bestandteile müssen jeder für sich in sauberen Gefäßen abgewogen werden.

Bei der Mischung „A“ wird der Para in genügender Menge auf die heißen Mischungen gelegt und ca. 1½ Stunden ordentlich und gleichmäßig geknetet und gewalzt. Dann wird der Gummi auf eine Puppe gerollt und einige Zeit zur Seite gelegt, um abzukühlen. Man kühlt nun die Walzen gleichfalls, bis dieselben nur noch gut handwarm sind, und nimmt den Gummi zum zweiten Male auf das Mischwerk. Läuft er glatt und glänzend auf der vorderen Walze, so gibt man das Paraffin zu, indem man dieses auf der hinteren, leeren Walze langsam mit der Hand abschleift. Ist das gesamte Paraffin in dem Kautschuk, so mischt man gut durch, rollt wieder auf Puppe und legt diese zur Seite, um ganz auszukühlen. Nach ungefähr 1½ Stunden wird der Gummi zum dritten Male auf die nicht zu warmen Walzen aufgelegt, und wenn er glatt anliegt, beginnt man den Schwefel langsam mit der Hand aufzustreichen. Es dürfen sich dabei keine größeren Mengen auf der Gummivorlage festsetzen, damit das feine doppelt gesiebte Schwefelpulver nicht zu Knoten zusammengepreßt wird. In gleicher Weise wird nach dem Schwefel das Magnesiumoxyd eingemischt.

Bei der Mischung „B“ verfährt man ebenso, bis das Paraffin gut durchgemischt ist. Anstatt dann den Gummi aufzurollen und fortzulegen, mischt man alles Magnesiumkarbonat und -oxyd ein. Erst wenn dieses tadellos eingemischt ist, rollt man auf eine Puppe und legt den Gummi zum Auskühlen weg. Es ist wichtig, das Magnesium hierbei vor dem Schwefel zuzusetzen, da das trockene und leichte Material sich langsam einmischt, auch die Mischung steif macht, und dadurch und durch das lange Walzen der Gummi sehr heiß wird. Würde der Schwefel dann gleich zugegeben, so läge die Gefahr nahe, daß die Vulkanisation des Kautschuks schon auf der Walze eingeleitet würde. Also erst nach dem Abkühlen, nach 1½ Stunden, gibt man den Schwefel auf dieselbe vorsichtige Art zu, wie es bei Mischung A erwähnt wurde.

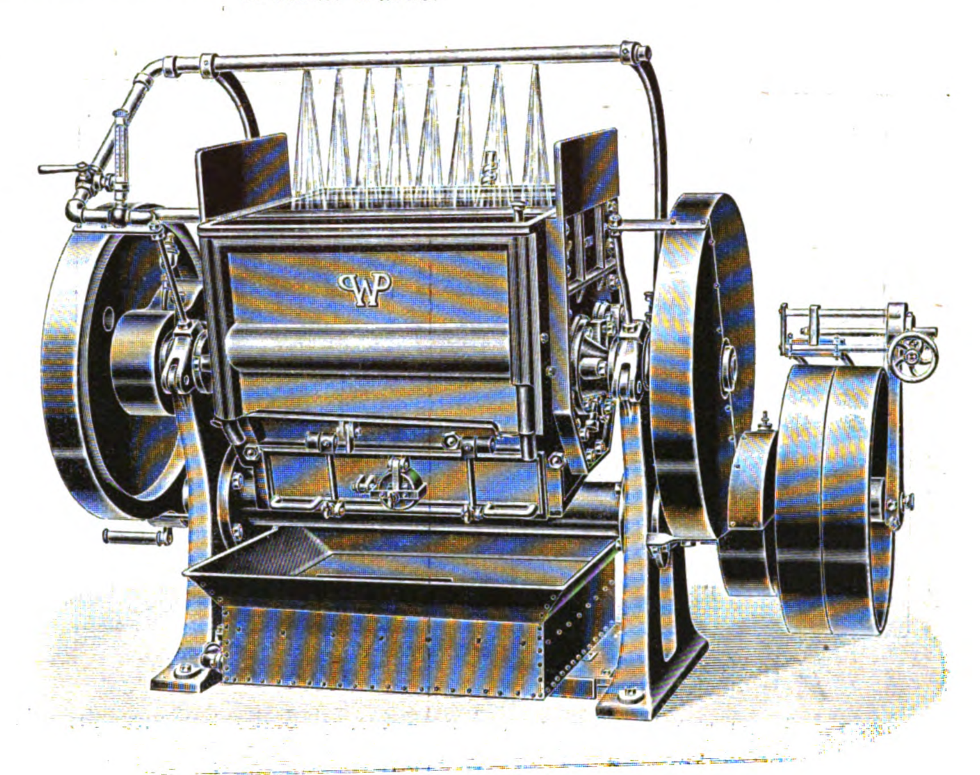


Fig. 5. Waschmaschine (Werner & Pfleiderer, Cannstadt).

Fig. 6. Universalwascher, Werner & Pfleiderer (Vorderansicht).

Bei Mischung C braucht man natürlich den Gummi nicht zum dritten Male auf die Walzen zu nehmen.“

Um Gewebe durch Streichen mit einer Gummischicht überziehen zu können, ist es zunächst erforderlich die Gummimischung soweit in Lösung zu bringen, daß sie als dünne Paste auf den Stoff aufgestrichen werden kann. Als Lösungsmittel in diesem Falle wird meistens Benzol oder besser Benzin angewendet, da beide Mittel den Gummi gut lösen; dann selbst wieder leicht verdunsten und ihr Preis entsprechend niedrig ist. Die Lösungsbenzine müssen vor allem wasserfrei und dürfen nicht durch Eisenoxyd vom Rost der Versandfässer verunreinigt sein. Da Wasser und Rost sich infolge ihrer spezifischen Schwere zu Boden setzen, ist es ratsam die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit der Ruhe von oben abzuschöpfen. Der Siedepunkt der Lösungsbenzine soll nicht unter 70° C und nicht über 100° C liegen. Besonders der über 100° C siedende Anteil darf 8% nicht übersteigen, da sonst die Trockenplatte der Spreadingmaschine zu stark erhitzt werden muß und man trotzdem nicht sicher ist, ob alles Lösungsmittel verdunstet ist. Ein vollständiges Verdunsten des Lösungsmittels ist aber unbedingt erforderlich, da die geringsten zurückgebliebenen Mengen bei der Vulkani-

sation gasen und die Gasdichte des Stoffes bedeutend herabsetzen. Häufig wird auch auf recht schnelles Arbeiten gesehen und die Verdampfung erzwungen. Das ist absolut zu verwerfen, denn bei jeder schnellen Verdampfung bilden sich Bläschen, der Gummi löst sich vom Stoffe los und erhält dadurch Fehlstellen, die später den starken Gasdruck nicht aushalten. Die gestrichenen Gewebe müssen demnach, je nach der Beschaffenheit des Lösungsmittels, die Wärmeplatte so langsam passieren, daß das Lösungsmittel Zeit genug hat bis zum letzten Rest vollständig zu verdampfen. Aus diesem Grunde hat auch jede Spreadingmaschine die Einrichtung, mit drei, auch oft mit vier Geschwindigkeiten zu arbeiten.

Die fertige Mischung liegen zu lassen ist zwecklos, sie soll mit dem Quellungsmittel beim Zusammenbringen mit demselben Raumtemperatur besitzen, da der eingewalzte Schwefel sonst leicht auskrystallisiert. Ist dies der Fall, so darf die Kautschukmasse keinesfalls mehr zur Gummierung von Ballonstoffen verwendet werden.

sungsmitteln. Lange und zwischen warmen Walzen gekneteter Gummi braucht viel weniger Benzin, als wenig und kalt gewalzter Gummi.

III. Gummierung. Sind die Gummilösungen fertiggestellt, so wird der zu gummierende Stoff auf die Streichmaschine, den Spreader, aufgelegt, nachdem er, wie vorher bereits erwähnt, sorgfältig und ohne Falten auf die hierfür bestimmte Holzwalze aufgewickelt war, und das Gummieren der Ballonstoffe kann beginnen. Die zum Gummieren von Ballonstoffen verwendeten Spreadingmaschinen müssen in einem hellen, staubfreien und luftigen Raum stehen, ihr Fundament soll fest sein und die Räder des Getriebes am zweckmäßigsten aus gefrästen Schrauben oder Cheorons-Zahnrädern bestehen, damit der Gang der Maschine möglichst ruhig ist und schädliche Bewegungen oder Stöße vermieden werden. Jeder Stoß und jede Unregelmäßigkeit im Gang der Maschine läßt den Kautschukteig in dickeren oder dünneren Lagen zwischen Messer und Walze durch und

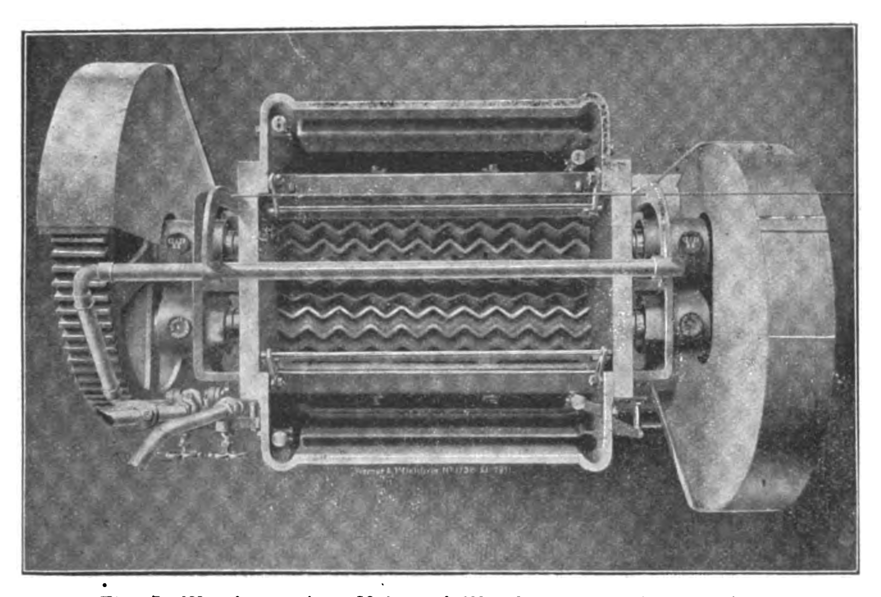




Fig. 7. Waschtrog des „Universal-Waschers“ von oben gesehen.

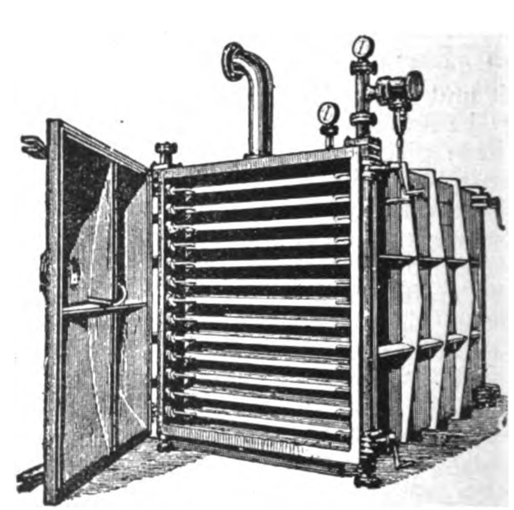


Fig. 8. Vakuum-Trockenschrank (E. Paßburg, Berlin).

Das Lösen geschieht nun in der Weise, daß die Mischung, nachdem sie gut und homogen durchgewalzt und zur dünnen Platte ausgezogen ist, möglichst fein zerkleinert und kalt, resp. bei Raumtemperatur in Rührwerken solange mit dem Lösungsmittel verrührt wird, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist. Als Maschinen zum schnelleren und rationellen Lösen der Gummimischung verwendet man Rührwerke oder Mastikatoren. Durch letztere wird das Lösungsmittel in die Mischung eingeknetet, während bei ersteren nur langsam jedesmal die obere, durchweichte Schicht durch das Rühren abgelöst wird. Ein Heißlaufen der Knetmaschine ist zu vermeiden, da dieses ein Auskristallisieren des Schwefels zur Folge haben kann. Es ist ratsam, von derselben Gummimischung eine dünne und eine dicke Lösung herzustellen, da die ersten Striche möglichst vollkommen in die Poren des Stoffes eindringen sollen, und hierzu eine dünne Lösung besser geeignet ist, als eine dicke, während bei dem Doublieren des Stoffes, d. h. bei dem Zusammenlegen zweier gummierter Stoffseiten die beiden Teile auch gut zusammenkleben müssen, wozu eine möglichst konzentrierte Gummilösung geeigneter ist als eine dünne. Bei Herstellung der beiden Lösungen ist zu beachten, daß der Gummi durch das Walzen auf der Mischwalze wesentlich beeinflußt wird und seine Qualität verändert. Je länger nämlich Gummi auf der Walze bearbeitet wird, um so geringer wird seine Elastizität und um so größer seine Klebrigkeit. Gleichzeitig verändert sich aber auch sein Verhalten zu Lö-

verursacht die sogenannten Querstriche in der ganzen Breite des Stoffes, ebenso müssen die Lager der Gummiwalze und der Transporttrommel genau auszentriert sein. Vor allem aber muß der Gummibezug der Streichwalze vollkommen rund abgedreht sein, da im anderen Falle ebenfalls Querstriche erzeugt werden, die sich dann bei jeder Walzenumdrehung in gleichen Abständen immer wiederholen. Ebenso wichtig ist, daß die Gummiwalze in ihrer Längsrichtung genau auf das polierte Streichmesser eingeschliffen ist, da die Gummimasse sonst der Länge nach in verschiedenen Stärken aufgetragen und die sogenannten Längsstreifen durch die ganze Länge des Stoffes erzeugen würde. Auch muß der Gummibezug eine ganz bestimmte Härte haben. Ist der Bezug zu hart, so werden die Knoten des Gewebes so stark abgedrückt, daß dasselbe an dieser Stelle geschwächt wird, ist er dagegen zu weich, so drückt sich das Gewebe in den Gummi ein, die Walze verliert ihre Rundung und die Kautschukauflage wird ungleich. Ferner muß das Messer der Maschine so geschliffen sein, daß es die Kautschukmasse gut abstreift und gleichmäßig aufträgt, die Gummilage darf nicht von der Rückseite des Messers teilweise aufgenommen werden, da dieses Aufgenommene, wenn es ein bestimmtes Quantum erreicht hat und halb eingetrocknet ist, von dem gleitenden, gummierten Stoff abgelöst und mitgenommen wird. Die so entstehenden Erhöhungen müssen unbedingt wieder entfernt werden, dies geschieht entweder mit einem angefeuchteten Taschenmesser oder sogar durch Anfeuch-

ten mit dem Lösungsmittel und nachheriges Abschaben. Diese Erscheinung kommt nun aber nicht immer von einer falschen Profilierung des Messers, sondern wird manchmal auch durch dessen Schrägstellung verursacht. Die Transporttrommel der Streichmaschine muß sauber bezogen und die Führungsrollen unter der Maschine müssen rein und leicht bewegbar sein. Die Wärme der Heizplatte muß so bemessen sein, daß am Ende der Maschine fast alles Lösungsmittel verdunstet ist, wovon man sich leicht an der Transporttrommel durch den Geruch überzeugen kann. Jedenfalls darf die Maschine nicht zu heiß sein, da dann das Lösungsmittel aus der Kautschukmischung gewaltsam entweicht und, wie bereits erwähnt, der Gasdichte des Stoffes enorm schadet.

Bevor man nun mit dem Streichen beginnt, muß man darüber klar sein, wie der Stoff kombiniert werden soll. Dementsprechend wird das Gewebe nach der verlangten Reißfestigkeit ausgesucht, das Gewicht spielt dabei eine weniger wichtige Rolle. Ebenso müssen die Gewichte der Kautschukauflagen bei den einfachen, zweifachen oder dreifachen, parallel oder diagonal doublierten Ballonstoffen, je nach der gewünschten Gasdichte und der vorgeschriebenen Außen- oder Innengummierung genau zusammengestellt sein. Unter Innengummi ist die Kautschuklage verstanden, welche zum Schutze des Gewebes gegen schädliche Beimengungen des Füllgases dem Inneren des Ballons zugewendet ist. Außengummi ist die Außenschicht, welche zum Schutze des Gewebes gegen äußere Witterungseinflüsse dient. Zwischengummi endlich ist die Kautschukauflage, welche hauptsächlich dazu dient, die Gewebe gasdicht zu machen und nur manchmal den Zweck hat, zwei Gewebeschichten miteinander zu verbinden, wie bei dreifachen Stoffen. Vor dem Streichen müssen die Gewebe vor allen Dingen gut getrocknet sein, es geschieht dies entweder dadurch, daß man sie in besonderen Trockenräumen aufhängt, oder mehrere Male bei geheizter Trockenplatte die Spreadingmaschine passieren läßt, oder endlich auf einer besonderen Trockenmaschine trocknet. Der erste Strich wird nun mit der geschmeidigen Gummilösung ausgeführt, damit, wie gesagt, die Maschen des Stoffes und die Poren der Faser von dem Gummi vollständig durchdrungen werden und so ein späteres Abblättern der Gummischicht wirksam verhindert wird. Der Stoff läuft von der Rolle, auf der er aufgewickelt war, über eine Gummiwalze, auf der ein Messer auf der Oberseite beinahe aufliegt. Der Abstand des Messers von der Walze ist, je nachdem wie stark die Gummischicht werden soll, verstellbar. Es ist ratsam, dasselbe möglichst eng einzustellen, jedoch nicht so stark, daß das Gewebe Längsfalten zieht. Keinesfalls aber darf das Messer zu weit offen sein, weil dann zu viel Gummimasse aufgetragen wird und die Verdunstung des Lösungsmittels infolgedessen sehr erschwert wird. Man kann rechnen, daß ein Stoff, dessen Quadratmeter ca. 90 g wiegt, beim ersten Strich 8—10 g Gummi bezogen auf Trockengewicht pro Quadratmeter aufnimmt. Wird mehr Mischung aufgestrichen, so ist das Messer entweder zu weit offen, oder die Lösung ist zu dick. Vor dem Messer liegt die zu einem Brei angerührte Gummimischung auf der mit Gummi bezogenen Streichwalze. Der beim Rollen mit einer Gummischicht bestrichene Stoff gleitet alsdann über die lange, durch Dampf erwärmte Bahn, wodurch ein Verdunsten des Lösungsmittels erreicht wird, und wird dann trocken wieder selbsttätig auf eine zweite Rolle aufgerollt. Die nächsten Striche erfolgen unter Benutzung der dicken Gummilösung in der Weise, daß jeder neue Strich immer zu dem voraufgegangenen in entgegengesetzter Richtung geführt wird, so daß sich die Striche begegnen: das Gewebe wird nach jedem Strich „gestürzt". Es sei hier noch besonders auf die Vermehrung der schadhaften Quer- und Längsstriche hingewiesen, die natürlich bei jedem Stürzen des Stoffes an eine andere Stelle zu liegen kommen, da man wenn überhaupt, nur in höchst seltenen Fällen annehmen kann, daß eine dicke Lage des einen Striches gerade auf eine dünne des vorangegangenen zu liegen kommt und so die Stärke der Gummierung an allen Stellen ausgleicht.

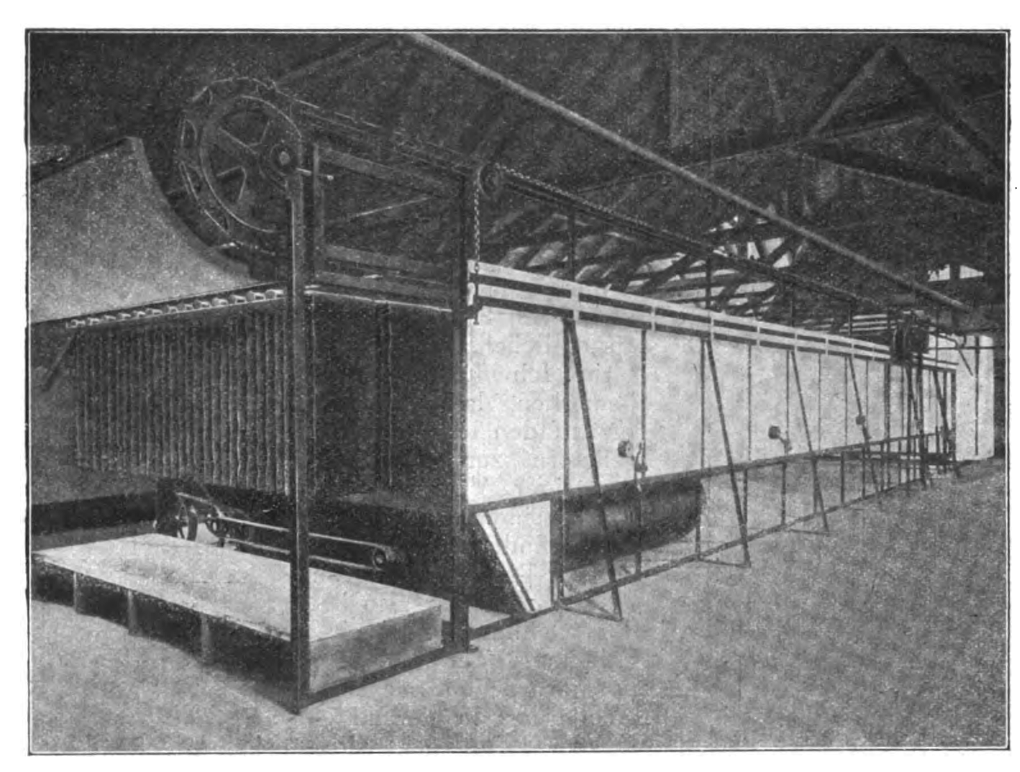


Fig. 9. Gummifell-Trockenapparat (Benno Schilde G. m. b. H., Hersfeld).

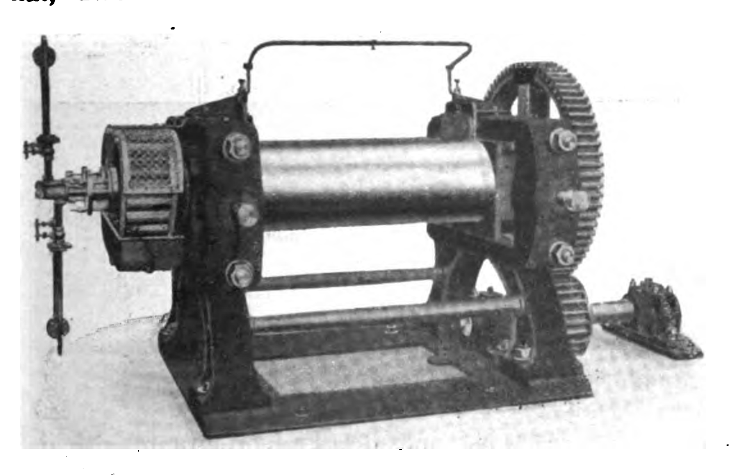


Fig. 10. Mischwalzwerk (H. Berstorff, Hannover).

(Fortsetzung folgt.)



Zur Kenntnis der Azetylzellulose.

Von Prof. Dr. A. Herzog.

(Mit 9 Originalmikrophotogrammen und 1 Diagramm.) (Schluß.)

II. Verhalten bei der Dehnung. Ein interessantes Verhalten zeigt die Azetylzellulose bei der Dehnung. Werden Azetatfäden etwa mit Hilfe der von Ambronn[1]) angegebenen Vorrichtung gedehnt, so läßt sich feststellen, daß sie anfangs außerordentlich rasch auf Zug reagieren und zwar in gleichem Sinne wie Fäden aus Glas, Gelatine usw. Derartige Beobachtungen[2]) sind bei Benutzung verzögernder Gipsplättchen (am besten Rot I) sehr leicht an der Aenderung der Höhe und des Charakters der Interferenzfarben anzustellen. Schon ein leichter Zug auf den vorher im Mikroskop eingestellten Faden reicht hin, um eine deutliche Erhöhung der Interferenzfarbe zu bewirken. Der zuerst in Subtraktionsfarben leuchtende Faden geht sehr rasch durch neutrales Rot I (Gipsgrund) in Additionsfarben der 2. Ordnung über. Das gleiche gilt auch von Beanspruchungen durch Biegung: Die konvexen, also auf Zug beanspruchten Teile erfahren eine starke Erhöhung, die konkaven, d. h. gedrückten Teile eine auffallende Erniedrigung der ursprünglichen Polarisationsfarbe. Ich muß allerdings bemerken, daß nicht alle Kunstfäden aus Azetylzellulose zur Vornahme derartiger Versuche geeignet sind. Aeltere Fäden befinden sich zumeist unter $+45^{\circ}$ schon in Addition, lassen also bei der Dehnung nur eine Erhöhung der Polarisationsfarbe, nicht aber eine Aenderung in der allgemeinen Lage der wirksamen Elastizitätsellipse erkennen.

Fig. 6.

Auffallenderweise sind alle Fäden aus Azetylzellulose gerade in der Zone ihrer stärksten Dehnbarkeit, d. i. in jenem Stadium, in dem nahezu die gesamte Reißarbeit zur Dehnung verbraucht wird, optisch fast unempfindlich. Zum Beweise dessen sei hier eine Tabelle (II) eingeschaltet, welche die ziffermäßigen Belege hiefür enthält. Der in ihr dargestellte Fall ist einer größeren Versuchsserie als Typus entnommen. Die Beobachtung der Interferenzfarbenänderung erfolgte bei allen Versuchen unter dem horizontal gestellten Polarisationsmikroskop, während der in einem Schopperschen Präzisionsfertigkeitsprüfer mit hydraulischem Antrieb vertikal eingespannte Faden auf Festigkeit und Dehnung beansprucht wurde. Die Einspannlänge betrug in allen Fällen 10 cm. Bei der Untersuchung wurden aber nur die mittleren Fadenteile berücksichtigt und von diesen wiederum nur die Flächenteile, da die gleichzeitige scharfe Beobachtung verschiedener Fadenstellen aus experimentell-technischen Gründen nicht möglich war. Bei den Versuchen wurde auf folgendes Rücksicht genommen: Nach je 1 Prozent Dehnungszunahme, die am Festigkeitsprüfer abgelesen wurde, erfolgt die Feststellung der hierfür erforderlichen Zeit in Sekunden, sodann die Ablesung der gerade stattfindenden Belastung des Fadens und schließlich wurde die Höhe, bezw. der Charakter der auftretenden Interferenzfarbe für die Flächenteile der Faser bestimmt. Selbstverständlich war die Orientierung des benutzten Gipsplättchens Rot I eine solche, daß

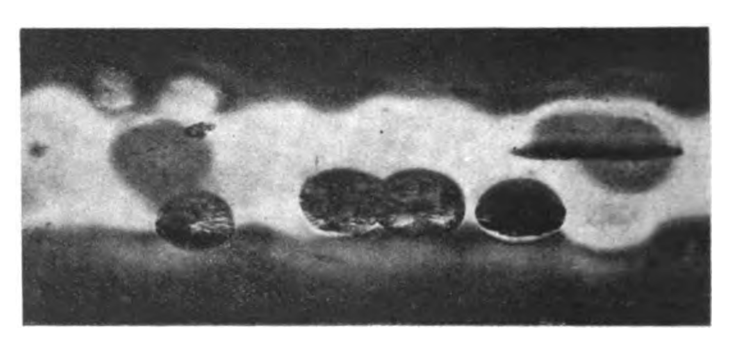


Fig. 7.

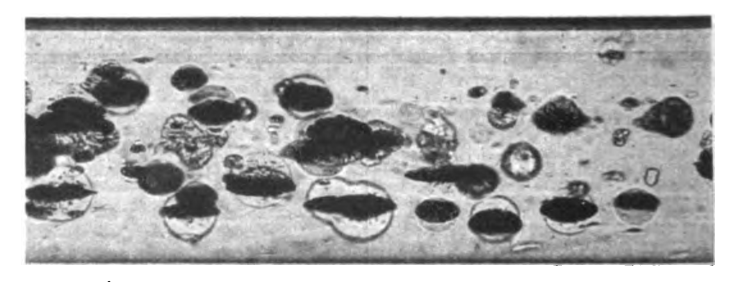


Fig. 8.

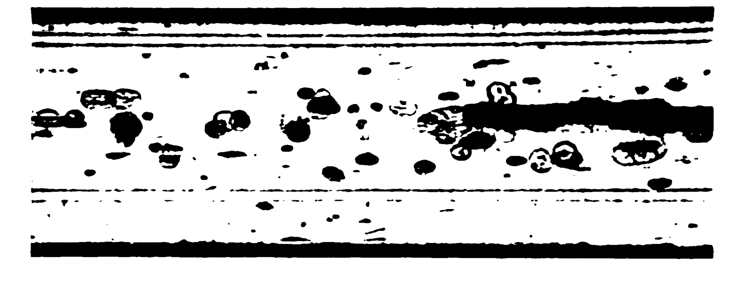


Fig. 9.

dessen längere Achse mit der Fadenrichtung, also der Vertikalen zusammenfiel. Die Schwingsrichtung der Nicols ging unter + und -45° zur Fadenrichtung.

Ich bemerke noch, daß der in Tabelle II behandelte Faden ursprünglich eine Dicke von 0,267 mm aufwies, und daß die Reißgeschwindigkeit 0,26 mm pro Sekunde betrug.

Wie nun aus der Tabelle und der nach ihren Angaben angefertigten graphischen Darstellung (Fig. 10) deutlich hervorgeht, reagierte der Faden bei einer Dehnung von 0—1% ausgezeichnet auf Zug, d. h. es trat sofort eine nennenswerte Erhöhung der Polarisationsfarbe bis Gelb I ein (das unter $+45^{\circ}$ orientierte Gipsplättchen erhöhte

---

[1]) Ambronn, Anleitung zur Benutzung des Polarisationsapparates. 1892.

[2]) Mäßigeren, aber für den vorliegenden Zweck vollkommen ausreichenden Ansprüchen genügt auch die folgende Vorrichtung: Ein dünnes Brettchen von Objektträgergröße wird in der Mitte rund ausgeschnitten und an den Schmalseiten je ein Nagel befestigt. Der auf Dehnung zu prüfende Faden wird sodann an dem linken Nagel festgeknüpft und am andern Ende freihändig gezogen, wobei der rechte Nagel als Führung dient. Bevor stärkere Dehnungen angewandt werden, ist es allerdings nötig, das Brettchen zu zentrieren und den Faden scharf einzustellen. Zur Vermeidung von Verschiebungen wird das Brettchen von den Objektklammern des Mikroskoptisches festgehalten.

diese Farbe auf Gelb II), bei 2—17 % Dehnung blieb der Zug optisch vollständig wirkungslos und erst zwischen 18 und 26% war wieder eine schwache Erhöhung der Interferenzfarbe zu beobachten.

Tabelle II.

Interferenzfarbe des Fadens mit Gips Rot I + 45°	Charakter der Interferenzfarbe	Dehnung in mm, zugl. %	Dehnung erreicht in Sekunden	Zeitdifferenz in Sekunden	Beanspr. mit g	Anmerkungen
Orange I	Subtraktion	0,0	0	0	0	
Rot I	Neutral Addition	0 – 1			50	Dehnung und Zeit nicht genau ermittelbar.
Indigo II					100	
Blau II	„				150	
Blaugrün II	„				200	
Grün II	„				270	
Gelbgrün II	„	1	60	60	350	
Grüngelb II	„				400	
Gelb II	„	2	90	30	490	
„ „	„	3	105	15	530	
„ „	„	4	110	10	530	
„ „	„	5	115	5	540	
„ „	„	6	120	5	540	
„ „	„	7	125	5	540	
„ „	„	8	130	5	540	
„ „	„	9	135	5	540	
„ „	„	10	140	5	540	
„ „	„	11	145	5	540	
„ „	„	12	150	5	540	
„ „	„	13	155	5	540	
„ „	„	14	165	10	550	
„ „	„	15	175	10	550	
„ „	„	16	180	5	560	
„ „	„	17	190	10	570	
Dunkelgelb II	„	18	195	5	580	
„ „	„	19	202	7	590	
„ „	„	20	210	8	600	
„ „	„	21	220	10	610	
„ „	„	22	230	10	620	
Orange II	„	26	270	40	680	Das Haar reißt

Aus der graphischen Darstellung ist besonders gut zu sehen, daß die optische Unempfindlichkeit in ein Stadium fällt, in dem die gesamte Reißarbeit zur Dehnung verbraucht wird. Bei der starken Dehnbarkeit des Azetylzellulosefadens (26%) lag die Vermutung nahe, daß die optische Unempfindlichkeit bei kräftigen Zugspannungen eine Folge der Querkontraktion, d. h. des verringerten Fadendurchmessers und der dadurch bedingten geringeren optischen Dicke sei. Der Zunahme der Doppelbrechung durch Dehnung stände nach dieser Vorstellung eine ebenso große, durch Querkontraktion bedingte Abnahme entgegen. Eine einfache Ueberlegung ergab jedoch die vollständige Haltlosigkeit dieser Annahme: Nach Schwendener[1]) hat ein Gipsplättchen das zwischen gekreuzten Nicols die Polarisationsfarbe Grau I gibt, eine Dicke von 7—8 μ. Wie man sich leicht überzeugen kann, geben 4 solcher Plättchen in gleichem Sinne übereinandergelegt, die Polarisationsfarbe Gelb I, d. i. die Farbe unseres Azetylzellulosefadens bei einer Dehnung von 2—17%. Weiter ist zu bemerken, daß der Faden bei einer Dehnung um je 1% seiner ursprünglichen Länge eine Querkontraktion seines Durchmessers um 0,19 — 0,21 — 0,23% erfährt. Diese Grenzbezw. Mittelwerte habe ich auf Grund von 40 Einzelmessungen erhalten. Danach entspricht sonach:

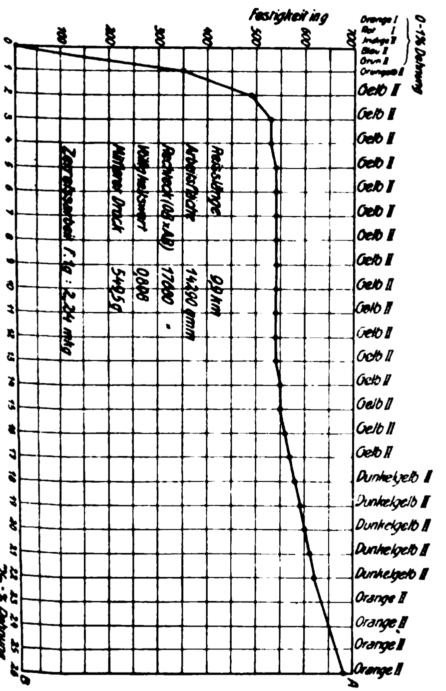


Fig. 10.

einer Dehnung von 0% der Fadendurchmesser von 267,0 μ,
„ „ „ 2 „ „ „ „ 265,9 „
„ „ „ 17 „ „ „ „ 257,5 „.

Der Fadendurchmesser ist sonach bei 17% Dehnung um 8,4 μ kleiner wie bei einer Dehnung von 2%. Nach dem oben Gesagten entsprechen aber 8,4 μ in Azetylzellulose 1,01 μ in Gips. Durch die starke Dehnung von 2 auf 17% hat demnach die optische Dicke des Fadens nur um ca. 1 μ (auf Gips bezogen) abgenommen. Es braucht nun sicherlich keiner besonderen Worte, um einzusehen, daß eine derart geringfügige Abnahme der optischen Dicke für unser Auge gänzlich wirkungslos ist. Weichen doch die einzelnen Gips- und Glimmerplättchen, die von den ersten optischen Firmen bezogen werden, um weit mehr als 1 μ in der Dicke voneinander ab! Man vergleiche hierüber die Ausführungen in Dippels bekanntem Handbuche: „Das Mikroskop". Von einer Kompensation der durch Spannung bewirkten höheren Doppelbrechung durch die geringere Dicke des kontrahierten Fadens kann sonach keine Rede sein.

Die Erklärung des angegebenen anomalen Verhaltens ergab sich in einfacher Weise aus folgenden Versuchen: Werden Fäden aus Azetylzellulose mit Hilfe des Ambronnschen Apparates auf etwa 10 Proz. gedehnt und im gedehnten Zustande festgehalten, so läßt sich feststellen, daß im Verlaufe weniger Sekunden die anfangs beobachtete Polarisationsfarbe einen deutlichen Rückgang erfährt, der nur in der großen Plastizität des Materials begründet sein kann. Bei sehr rascher Dehnung findet, wie man sich leicht überzeugen kann, stets eine deutliche Steigerung der Interferenzfarbe statt. Ambronn[1]) machte schon im Jahre 1888 an Fäden aus mäßig gequollenem Kirschgummi die Beobachtung, daß die durch Dehnung bewirkte Doppelbrechung nach und nach einen Rückgang erfährt, der sich durch Sinken der Polarisationsfarbe bemerkbar macht (z. B. von Blau II auf Gelb I). Nach seiner und Schwendeners[2]) Ansicht streben hierbei die anisotropen Teilchen einem bestimmten Gleichgewichtszustande zu, indem sie noch im gespannten Zustande eine Drehung erfahren. Offenbar findet auch bei langsam gedehnten Fäden aus Azetylzellulose ein analoger Ausgleich in der Doppelbrechung statt: Was an höherer Doppelbrechung durch Dehnung gewonnen wird, geht eben durch Drehung der anisotropen Teilchen im entgegengesetzten Sinne verloren. Bei starken Dehnungen kann natürlich die erhöhte Doppelbrechung nicht sofort durch die Rückdrehung der Teilchen ausgeglichen werden.

Interessant ist auch das Verhalten der gespannten Fäden bei gewöhnlicher mikroskopischer Betrachtung. Dehnt man den unter dem Mikroskop eingestellten Faden ziemlich stark aus (etwa um 10 Proz. seiner ursprünglichen Länge), so nimmt man wahr, daß die mittleren Teile des noch festgespannten Fadens eine deutliche Zusammenziehung in der Längsrichtung erfahren. Bei weiteren Dehnungen treten häufig sehr zarte Querrisse auf, die immer deutlicher werden, bis schließlich an einer Stelle der Faden reißt. Die Querrisse sind noch nachträglich bei der mikroskopischen Prüfung der in Canadabalsam

[1]) Sitzungsberichte d. kgl. Pr. Akad. d. Wissensch. 1889, Bd. XVIII.

[1]) Berichte d. Deutschen Bot. Gesellschaft. 1889, 7. Jahrg.
[2]) Sitzungsberichte d. kgl. Pr. Akademie d. Wissensch. 1889. XVIII

eingebetteten Fadenrißenden wegen ihres Luftgehaltes deutlich sichtbar. Die Kontraktion läßt sich übrigens auch nach Anbringen kleiner Tuschemarken auf dem Faden sehr gut verfolgen.

III. Einfluss von Wasser und anderen Flüssigkeiten auf die mechanischen und optischen Eigenschaften.

Wie ich bereits bei früheren Gelegenheiten[1]) nachgewiesen habe, werden Fäden aus Azetylzellulose schon durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur in der Festigkeit ungünstig beeinflußt. Dies gilt sowohl für Azetatseide, als auch für grobe, roßhaarähnliche Fäden. Im allgemeinen haben die Versuche gelehrt, daß die Festigkeitsverminderung bei feinen Fäden wesentlich größer ist als bei groben. Zahlreiche Prüfungen, die ich im Verlaufe der letzten Jahre angestellt habe, führten zu folgendem Durchschnittsergebnis:

	Festigkeitsverlust durch Befeuchten in %
Kunstseide aus Azetylzellulose	45
Roßhaarersatzstoff „	23

Dieses Verhalten, welches in noch viel höherem Maße bei den übrigen Kunstseidematerialien beobachtet werden kann, ist deshalb von Interesse, weil die Azetylzellulose keine nachweisliche Quellung in Wasser von gewöhnlicher Temperatur erleidet. Da die Fadenfestigkeit nach dem Austrocknen der befeuchteten Fäden die gleiche ist wie ursprünglich, kann es sich hierbei auch sicherlich nicht um bleibende chemische Zersetzungen des Azetylzelluloseesters handeln. Quellungen können erst bei höheren Temperaturen mit Sicherheit nachgewiesen werden. So konnte ich unter anderem bei 130° eine Quellung von 17,3%, bei 150° eine solche von 28,6% feststellen.

Eigenartig ist auch das optische Verhalten der Fäden beim Erhitzen mit Wasser. Im Polarisationsmikroskop läßt sich hierbei folgendes beobachten: Ursprünglich ist die Faser nach dem oben Gesagten unter + 45° in Subtraktion, beim Erhitzen in Wasser geht sie aber sehr rasch in Addition über, um beim Erkalten alsbald in die Subtraktionsstellung zurückzukehren. Die von Haus aus quergestellte Elastizitätsellipse geht also beim Erwärmen in eine längsgestellte über, um beim Erkalten rasch in die Querlage zurückzugehen. Da die Quellung bei 100° nicht bedeutend ist und außerdem Aenderungen in der Fadendicke und inneren Struktur beim Erkalten nicht zu beobachten sind, ist anzunehmen, daß es sich hierbei um vorübergehende chemische Spaltungen handelt, die beim Erkalten größtenteils wieder rückgängig gemacht werden. Hierfür spricht auch der Einfluß des Erwärmens auf die Festigkeit des Fadens, die innerhalb Temperaturen bis 100° eine Steigerung erfährt.

Um über die Festigkeitseigentümlichkeiten trocken- und feuchterhitzter Azetylzellulose zahlenmäßige Unterlagen zu erhalten, wählte ich einen größeren Strang Azetatroßhaar aus, zerschnitt ihn in etwa 15 cm lange Stücke und unterwarf je 50 dieser Schnittlinge teils trockener, teils feuchter Hitze. Im ersten Falle wurde die Erhitzung der Fäden in einem mit Thermoregulator versehenen gewöhnlichen Heißluftschrank bei verschiedenen Temperaturen und 2stündiger Einwirkungszeit vorgenommen. Im zweiten Falle wurden die von Wasser vollständig bedeckten Fäden teils im offenen Becherglase (Temperaturen bis 100°), teils in einem Autoklaven auf die gewünschte Temperatur gebracht. Als Versuchstemperaturen wurden gewählt: 50, 100, 110, 130, 150 und 170° C. Nach erfolgter Erwärmung wurden die Fasern mehrere Tage an der Luft liegen gelassen und nach vollständiger Trocknung der feuchterhitzten Fäden zu Festigkeitsbestimmungen verwendet. Von jeder Partie wurde die Hälfte der Fäden durch 30 Minuten in destilliertes Wasser von Zimmertemperatur gelegt und noch feucht zerrissen. Es sollte dadurch Aufschluß über die Festigkeitsverminderung gegenüber der trockenen Faser erhalten werden. Gleichzeitig wurde ein Teil der ursprünglichen, als nicht erwärmten Fäden teils im trockenen, teils im feuchten Zustande gerissen. Die erhaltenen Festigkeits- und Dehnungswerte sind in den nachfolgenden Tabellen III und IV übersichtlich zusammengestellt. Die angegebenen prozentualen Aenderungen in der Festigkeit und Dehnung der erwärmten Fasern beziehen sich durchwegs auf die bezüglichen Werte des ursprünglichen trockenen Fadens. Der Vollständigkeit wegen sei noch bemerkt, daß der zu den Versuchen verwendete Faden eine Feinheit von 636 Deniers besaß, entsprechend einer metrischen Nummer von 1,41.

Kleine Stücke der zu den Reißversuchen nicht benötigten Fäden wurden auch mikroskopisch geprüft, um eventuell stattgefundene Veränderungen der Struktur und Form festzustellen. Die hierbei gemachten Wahrnehmungen sind am Schlusse der Tabelle IV angegeben.

Tabelle III.
Festigkeitsverhältnisse nach Einwirkung von trockener Hitze:

Temperatur in ° C		Festigkeit des Fadens in g	Festigkeit Reißlänge in km	Ungleichmäßigkeit in %	Festigkeitsänderung in %[1])	Dehnung in %	Dehngs.-änderung in %
20	t	446	6,29	3,6	—	10,4	—
	f	169	2,38	5,5	—62,1	10.9	+4.8
50	t	444	6,26	1,8	—0,5	9,9	—4.8
	f	153	2,16	18,3	—65,7	7,5	—27,9
100	t	347	4,89	15,5	—22,2	2,9	—72.1
	f	103	1,45	16.7	—76,9	2,9	—72.1
110	t	306	4,31	14.0	—31.4	2,3	—77.9
	f	101	1.42	14,8	—77,4	3,3	—68,3
130	t	0	0,0	—	—100.0	—	—
	f	0	0,0	—	—100,0	—	—

Tabelle IV.
Festigkeitsverhältnisse nach Einwirkung feuchter Hitze:

Temperatur in ° C.		Festigkeit des Fadens in g	Festigkeit Reißlänge in km	Ungleichmäßigkeit in %	Festigkeitsänderung in %[1])	Dehnung in %	Dehngs.-änderung in %
50	t	457	6,30	5,5	+2,5	10,0	—3,8
	f	170	2,40	11,2	—61,9	7,7	—26,0
100	t	494	6,96	6,5	+10,8	9,5	—8,7
	f	136	1,92	16,7	—69,5	5,6	—46,1
110	t	429	6,05	3,3	— 3,8	7,9	—24,0
	f	122	1,72	11,6	—72,6	3,9	—62,5
130	t	386	5,44	19,4	—13,5	4,5	—56,7
	f	106	1,49	13,0	—76,2	3,1	—70,2
150	t	0	0,0	—	—100,0	—	—
	f	0	0,0	—	—100,0	—	—

Aussehen der Fäden unmittelbar nach zweistündiger Erhitzung:

I. Trockene Hitze:

50°: Farblos wie bei Zimmertemperatur, keine Veränderungen sichtbar.

[1]) A. Herzog, Die Unterscheidung der natürlichen u. künstlichen Seiden. 1900. Ferner: Chem.-Ztg. 1910, Nr. 40 und Kunststoffe, Jahrg. I.

[1]) Verglichen mit dem trockenen Faden von 20° C.



100°: Schwach gelblich gefärbt, sonst keine Veränderungen.
110°: Auffallend bräunliche Färbung.
130°: Ungleichmäßig braun, stellenweise vollständig schwarz. Die schwarzen Teile sind vollständig zermürbt, daher keine Festigkeit.
150°: Fast gänzlich schwarz, nur ab und zu sind noch einzelne gelbbraune Stellen sichtbar. Glasartig spröde und ohne Zugfestigkeit.
170°: Vollständige Schwärzung. Zwischen den Fingern gerieben, vollkommener Zerfall.

II. Feuchte Hitze:

50—100°: Farblos, sonst unverändert.
110°: Ungleichmäßig bräunlich, an vielen Stellen ist die äußere Hülle des Fadens blasig abgehoben, so daß letzterer das Aussehen einer Perlschnur erhält. Die Festigkeit des Fadens betrug in diesem Zustand 210 g.
120°: Schwach gelblich gefärbte Fäden von opakem Aussehen. Verdickungen wie bei 110°, jedoch nicht so auffallend. Der Faden ist deutlich gequollen (17,3%).
150°: Stellenweise braune Färbung, sonst wie bei 130°. Faden sehr spröde.
170°: Wie bei 150°, jedoch dunkler gefärbt und glasartig spröde.

Aus den vorstehenden Zusammenstellungen geht ohne weiters hervor:

1. Die Erwärmung übt sowohl im trockenen als auch im feuchten Zustande einen ungünstigen Einfluß auf die Zugfestigkeit und Dehnung der Azetatfäden aus. Eine Ausnahme hiervon macht die Erwärmung mit Wasser bis 100°, die eine Festigkeitserhöhung bewirkt.

2. Trockene Hitze wirkt in allen Fällen ungünstiger als feuchte. So ist z. B. aus den Tabellen ersichtlich, daß der trocken erhitzte Faden bei 130° seine Festigkeit vollständig einbüßt, während der bei gleicher Temperatur feuchterhitzte Faden noch 86,5% seiner ursprünglichen Festigkeit besitzt.

3. Die Festigkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch ab. Die Festigkeitsverluste betragen bei der trocken erhitzten Faser zwischen 110 und 130°: 31,4 bis 100%, bei der feuchterhitzten zwischen 130 und 150°: 13,5 bis 100%.

4. Die Bruchdehnung wird durch Erwärmen durchwegs ungünstig beeinflußt. Trockene Hitze wirkt auch hier schädlicher wie feuchte. Besonders auffallend ist der Dehnungsverlust bei den vor dem Zerreißen befeuchteten Fäden wahrzunehmen.

5. Die äußere Form des Fadens wird durch trockene Hitze nicht nachweislich verändert, dahingegen sind bei feuchter Hitze schon bei 110° deutliche Deformationen zu beobachten, die sich besonders in einem ungleichförmig blasenartigen Abheben der äußeren Fadenteile zu erkennen geben. Außerdem quillt der Faden an und erhält ein opakes, milchiges Aussehen. Die Quellung ist, wie mehrere Messungen ergeben haben, recht beträchtlich. Sie beträgt

bei 110° 10,5%
„ 130° 17,3%
„ 150° 28,6%

Das opake Aussehen wird durch Einlagerung zahlloser nadelförmiger Kristalle bedingt, deren Längsachse zur Faserrichtung parallel steht. Ueber die chemische Natur dieser Kristalle vermag ich zur Zeit keine näheren Angaben zu machen; ich behalte mir aber deren eingehende Prüfung für eine spätere Zeit vor. Die Kristalle sind umso größer, je höher die angewandte Temperatur war. Bei 130° vorbehandelte Fasern enthielten Kristalle von durchschnittlich 2 μ Breite und 20 μ Länge. Die größten von mir beobachteten Formen massen 6 μ in der Breite und 78 μ in der Länge. Die Nadeln sind an den Enden deutlich abgeschrägt (der spitze Winkel betrug bei den größeren Formen ca. 40°), in Eisessig löslich und zeigen im Polarisationsmikroskop gerade Auslöschung.

6. Trockene Hitze bewirkt schon bei 100° deutliche Gelbfärbung, die bei noch höheren Temperaturen in Braun und Schwarz übergeht. Feuchte Hitze verändert die Farbe nicht wesentlich; erst bei Temperaturen von 150° ist eine deutliche Braunfärbung wahrzunehmen.

Ungleich verwickelter als bei Wasser ist das Verhalten der Azetatfäden nach Einwirkung verschiedener organischer und anorganischer Stoffe. Da es sich hierbei stets um deutliche Quellungen, z. T. mit bleibender Strukturänderung handelt, sind die Versuchsergebnisse leicht verständlich. Ich gebe im folgenden lediglich das Ergebnis des optischen Verhaltens wieder.

Tabelle V.

Substanz	Charakter der Interferenzfarbe (A = Addition, S = Subtraktion)								
	in der Kälte			nach dem Erhitzen			nach dem Erkalten		
	R	M	K[1])	R	M	K	R	M	K
Glyzerin	A	S	S	A	A	A	A	A	S
Formalin, 40% . . .	S	S	S	S	A	S	S	S	S
Chloralhydrat, konz. .	A[2])	S	S	S	S	S	S	S	S
Chlorzinkjod	A	S	S	S	A	S	A[2])	S	S
Kalilauge-Ammoniak	A	A	S	A	A	A	A	S	S
Eisessig . , ...	A	A	S	S	A	A	S	S	S
Ammoniak	S	S	S	A	A	A	S	S	S
Schwefelsäure, verd.	A	S	S	A	A	A	A	S	S
Wasser	S	S	S	A	A	A	S[3])	S[3])	S[3])
Luft	S	S	S	A	A	A	A	A	S

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, ist häufig schon in der Kälte eine deutliche Beeinflussung des Charakters der auftretenden Interferenzfarben zu beobachten. Ich bemerke noch, daß Kupferoxydammoniak die optischen Verhältnisse der Fäden gar nicht ändert, ferner, daß verdünnter und konzentrierter Alkohol so wechselnd einwirkt, daß von bestimmten Angaben abgesehen werden muß. Interessant ist, daß die Faser auch beim Erhitzen in Luft optische Aenderungen erleidet, die beim Erkalten größtenteils erhalten bleiben.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

D. R.-Patent Nr. 258650 vom 20. IV. 1912. Dr. Werner Esch in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer Abart von Linoleum. Nach dem vorliegenden Verfahren gelingt es, eine elastische Abart des Linoleums herzustellen, wobei man ganz nach Wunsch innerhalb weiter Grenzen die Eigenschaftsn sowohl nach der Seite des Kamptulikons hin, wie nach der Seite des Linoleums hin abstufen kann. Das Verfahren beruht darauf, daß man vulkanisierte Weichgummimassen, vulkanisierte Guttaperchamassen oder vulkanisierte Balatamassen, zweckmäßig Abfälle oder sogenannte Regenerate aus Abfällen, entweder während des Kochens oder auch nach Fertigstellung der üblichen Linoleumzemente diesen zumischt. Bereits sehr weitgehend erweichte Altgummiregenerate brauchen nur auf den üblichen heißen Mischwalzen mit Linoleumzement vermischt zu werden. Krümelige, namentlich härtere Altgummiabfälle hingegen werden vorteilhaft mit Linoleumzement gekocht und dadurch erst noch passend

[1]) Es bedeuten: R = Randteil, K = Kernteil, M = zwischen Rand und Kern gelegener mittlerer Teil des Fadens.
[2]) Scharf abgesetzt.
[3]) Rasch.



erweicht. Es ist Sache einfachen Probierens, festzustellen, wie lange man die vulkanisierte Gummimasse heiß mit dem Linoleumzement zu behandeln hat. Je länger man den vulkanisierten Gummi zusammen mit dem Linoleumzement und hernach mit den weiteren Mischungsteilen, wie Farben, Korkmehl u. dgl., erhitzt, um so weicher fällt das fertige Produkt aus. Es ist aber durchaus nicht ratsam, durch übertriebenes Erhitzen auf ein weiches Produkt hinzuarbeiten, sondern es empfiehlt sich, für weichere Sorten einen höheren Prozentsatz an weichen hochwertigen Gummiabfällen oder Regeneraten einzumischen. Sobald die vulkanisierte Gummimasse genügend erweicht und genügend mit der Linoleumzementmasse und weiterhin mit den weiteren Zusatzstoffen vermischt ist, schließt sich die übliche Arbeitsweise an, wie sie für gummifreie Linoleummassen gilt. Auch der Trocknungs- und Ausreifungsprozeß ist der gleiche wie bei normalem Linoleum. Das neue Produkt riecht nicht, bleibt elastisch und dämpft den Schall.

D. R.-Patent Nr. 257875 vom 17. IX. 1911. Albert Reimann in Andernach a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Ledertuchen, wasserdichten Stoffen u. dgl. und zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen. Bei den bekannten Verfahren zum Ueberziehen von Geweben, Papieren und sonstigen Stoffen mit Klebstoff und beim Zusammenkleben von Faserstoffbahnen werden entweder flüssige Klebemittel verwendet oder der Klebstoff wird mit einer nicht lösenden Flüssigkeit z. B. Wasser, angefeuchtet aufgetragen und dann durch Einwirkung von Lösungsmitteldämpfen gelöst, wobei gegebenenfalls ein Durchziehen durch ein flüssiges Lösungsmittel vorausgeht. Mit der Verwendung flüssiger Lösungsmittel, z. B. Essigäther, Azeton oder Alkohol, sind Verluste durch Verdunsten verbunden, außerdem oft sehr erhebliche Belästigungen und Schädigungen der Arbeiter durch die Lösungsmitteldämpfe. Bei Anwendung dampfförmiger Lösungmittel zeigt sich der Uebelstand, daß die Dämpfe nicht die ganze Klebstoffschicht durchdringen, besonders nicht bei dicken Schichten, sondern ihre Einwirkung vorwiegend auf die Oberfläche beschränkt bleibt, so daß kein homogener gleichmäßiger Ueberzug entsteht. Die vorliegende Erfindung beseitigt diese Mängel. Es werden an Stelle flüssiger oder dampfförmiger Lösungsmittel solche verwendet, die durch geeignete Zusätze in plastische, leim- oder gallertartige Form übergeführt sind und mit dem beigefügten Klebstoff zusammen unter Zusatz von Farb-, Deck- und sonstigen Beimengungen die Aufstrichmasse bilden. Verwendet werden z. B. Hartspiritus, Hartbenzine oder in gallertartige Form übergeführter Essigäther. Nach dem Auftragen dieser Masse auf die Gewebe o. dgl. werden diese in geschlossenem Raum erwärmt, so daß durch die Einwirkung der Wärme auf die Lösungsmittel dieses die Lösung und Bindung des Klebstoffs bewirkt, während das überschüssige Lösungsmittel in bekannter Weise aufgefangen und kondensiert werden kann. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß das Lösungsmittel in der hier verwendeten Form bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur unerheblich verflüchtigt. Außerdem aber wird durch die innige Berührung des Klebstoffs und des Lösungsmittels in der plastischen Masse erreicht, daß bei der Erwärmung die Lösung und Bindung gleichmäßig durch die ganze Schicht erfolgt. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent 257640, Kl. 12o vom 4. IX. 1910. Dr. Hermann Staudinger in Zürich. Verfahren zur Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. Man kann Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen in viel besserer Ausbeute erhalten und Nebenreaktionen stark zurückdrängen, wenn man nicht von Terpentinölen, sondern von monozyklischen Kohlenwasserstoffen von der Art des Dipentens oder von hauptsächlich aus solchen bestehenden Gemischen ausgeht und deren Dämpfe nicht unter Atmosphärendruck der hohen Temperatur aussetzt, sondern in verdünntem Zustande. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind: die natürlich vorkommenden wie Limonen (Carven), sowie die synthetisch oder durch Umwandlung von natürlichen Terpentinölen gewinnbaren wie synthetisches Dipenten. Die Verdünnung kann entweder durch Zusatz von indifferenten Gasen wie Stickstoff oder durch Druckverminderung erreicht werden. Um günstige Ausbeuten zu erreichen ist es ferner nötig, die Dämpfe nicht zu lange mit der hohen Temperatur in Berührung zu lassen, sondern sie möglichst rasch aus dem Bereich der hohen Temperatur zu entfernen. Eine einfache und zweckmäßige Anordnung besteht darin, die hohe Temperatur durch einen mittels des elektrischen Stromes zum Glühen erhitzten Draht hervorzubringen. Die Menge der gasförmigen Produkte ist, wenn die Dämpfe nur auf schwache Rotglut erhitzt werden, nur gering, die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe geht dann auch nur langsam vor sich. Die Aufspaltung der Terpenkohlenwasserstoffe unter Bildung von Isopren erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist, die Menge der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wächst aber gleichfalls mit steigender Temperatur. Aus Limonen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen werden 60% und darüber an Isopren (Sdp. 34—40°) erhalten. S.

D. R.-Patent Nr. 258752 vom 5. X. 11. Dr. John Henry Smith in La Garenne-Colombes b. Paris. Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Farbstoffen in wasserlöslichen, bei Kälte erstarrenden Bindemitteln. Die Löslichkeit von vielen Farbstoffen in wasserlöslichen Bindemitteln, wie z. B. Gelatine, ist bedeutend geringer als ihre Löslichkeit in wasserunlöslichen Bindemitteln, wie z. B. Nitrozellulose. Bei der Ausübung von Verfahren, bei denen es notwendig ist, größere Mengen von Farbstoffen in vollständiger Lösung in dünnschichtige Bindemittel zu bringen, wie z. B. bei der Herstellung von Ausbleichschichten für die Farbenphotographie, wurden daher in vielen Fällen Kollodiumlösungen mit Vorliebe benutzt, trotzdem Gelatinelösungen selbstverständlich bedeutend billiger kämen und außerdem andere Vorteile bieten würden. Die Anwendung von entsprechend dickeren Gelatineschichten bietet gewisse Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung, da stark gelatinehaltige Lösungen in gleichmäßiger Verteilung sehr schwierig zu gießen sind und dies ganz besonders auf Papierunterlage. Um die Vorteile, die eine Gelatineemulsion bietet, auszunutzen und gleichzeitig den genannten Uebeln vorzubeugen, verwendet man vorteilhaft Zucker- oder Gummiarten, die in größeren Mengen der Gelatine zugesetzt werden. Rohrzucker und Gummiarabikum sind sehr geeignet für diesen Zweck. Der Zusatz dieser Körper zu der Gelatine kann direkt in die Gelatineemulsion gebracht werden oder auch durch Baden der fertigen festen Gelatineemulsionsschichten in konzentrierten Lösungen von Zucker- und Gummiarten erfolgen. Die letzte Art der Zugabe wird besonders beim nachträglichen Fixieren der Ausbleichschichten angewandt, indem den Fixierbädern Zucker- und Gummiarten zugesetzt werden. K.

D. R.-Patent Nr. 258899 vom 7. IV. 11. Martin Hohl in Colombo, Ceylon. Verfahren zum Koagulieren und Desinfizieren des Saftes von Gummibäumen. Es hat sich gezeigt, daß man zur Erzielung eines billigen Stoffes zum gleichzeitigen Koagulieren und Desinfizieren des Gummisaftes auf das Produkt zurückgreifen muß, welches das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Essigsäure und Kreosot bildet, nämlich auf das Produkt der trockenen Destillation des Holzes. Der bei der trockenen Destillation des Holzes entstehende Holzessig, der unter dem Namen rohe Essigsäure allgemein bekannt ist, enthält nämlich eine Mischung von Essigsäure, Methylalkohol und Kreosot, welche nach geeigneter Reinigung den Saft der Gummibäume in ein und demselben Verfahren koaguliert und desinfiziert. Es besteht bei der Gummigewinnung ein Bedürfnis nach einem billigen koagulierenden und desinfizierenden Mittel. Diesem Bedürfnis entspricht der Holzessig in vollem Maße, und zwar um so mehr, als er für den Transport in entfernte Gegenden in einer konzentrierten Form hergestellt werden kann. Er koaguliert und desinfiziert den Gummisaft nicht nur gleichzeitig, sondern er kann auch in den Ländern erzeugt werden, wo der Gummi gewonnen wird, oder sogar auch auf sehr billige Weise in den Gummiplantagen selbst aus Holz und holzartigen Stoffen, wie Kokesnußschalen, Sägespänen, Hobelspänen und dergl. Es wird daher eine neue und wichtige lokale Industrie in den für die Kultur der Gummibäume in Betracht kommenden Ländern möglich, welche sie mehr oder weniger von fremder Einfuhr unabhängig macht. Der Holzessig muß etwa im Verhältnis von 1 zu 4 mit Wasser gemischt werden, um eine gute Verteilung der Säure und des desinfizierenden Stoffes in dem Saft zu sichern. Die Lösung im Wasser bleibt klar, und es scheiden sich keine desinfizierenden Oele oben auf der Lösung aus, so daß kein Verlust an desinfizierendem Stoff entsteht. Es wird zwar eine größere Menge von dem Holzessig gebraucht als von anderen Säuren, die gegenwärtig zum Koagulieren und Desinfizieren des Gummisaftes verwendet werden, da aber seine Herstellungskosten gering sind, so stellt sich seine Verwendung für den genannten Zweck doch billiger. Von der verdünnten Säure muß zu dem Saft so viel zugefügt werden, bis saure Reaktion eintritt. Da indessen die Stärke des Essigs und die sonstigen Verhältnisse wechseln, so stellt man am besten durch Versuche fest, wie viel erforderlich ist. Nach dem Koagulieren wird der nasse Gummi ausgerollt, gepreßt und dann getrocknet. Hierbei entsteht eine gute Qualität eines Gummis mit einem deutlich rauchigen Geruch, der gute Eigenschaften hat, ähnlich wie harter Paragummi. K.

Britisches Patent 25893 vom Jahre 1911. Société Chimique des Usines du Rhône anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier in Paris. Verbesserung bei der Azetylierung von Zellulosematerialien. Bei allen bekannten Verfahren zur Herstellung von Azetylzellulosen wird Essigsäureanhydrid oder Azetylchlorid, rein oder verdünnt, in flüssigem Zustande angewendet. Dabei ist das überschüssige Anhydrid schwer wiederzugewinnen. Nach dem vorliegenden Verfahren gelangt das azetylierende Mittel in Dampfform auf die Zellulose und deren Hydrate zur Einwirkung. Das hat den Vorteil, daß die Azetylzellulosen die Struktur des Ausgangsstoffes behalten und das überschüssige Anhydrid sowie die Essigsäure leicht wiedergewonnen werden können. In einem zylindrischen Kessel, der an seinem oberen Teile mit einem Kühler und einer Vakuumpumpe in Verbindung steht, wird mit Schwefelsäure imprägnierte Baumwolle (wie für das Girardsche Hydrolysierungsverfahren) verteilt. Der Druck wird auf 30 mm erniedrigt und die Baumwolle auf 55° C. erhitzt. Der Kessel wird dann mit einem mit Dampf geheizten, Essigsäureanhydrid enthaltenden Kocher verbunden. Dieser wird auf die Kochtemperatur, bei diesem Druck 50—55° C., erhitzt. Die Anhydriddämpfe verwandeln beim Durchstreichen die Baumwolle rasch in Azetylzellulose, die entweichenden Dämpfe werden kondensiert. Die Reaktion ist beendet, sobald eine Probe in Chloroform löslich ist. Die Anhydriddämpfe werden dann abgesaugt und das Reaktionsprodukt wird in der bekannten Weise aufgearbeitet. S.

Britisches Patent 15868 vom Jahre 1912. Frederick Paschke. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseazetat. Bei dem Verfahren gelangen Essigsäureanhydrid und

Eisessig mit einem kondensierenden Mittel zur Einwirkung. Neutrale Salze als kondensierende Mittel sind bereits verwendet worden. Bei allen bekannten Verfahren war aber eine große Menge Essigsäureanhydrid notwendig, was das Verfahren teuer macht. Ferner wird bei den bekannten Verfahren viel Hitze frei, die dazu führen kann, daß die Masse stellenweise überhitzt und zersetzt wird, während an anderen Stellen die Reaktion noch nicht fertig ist. Nach der vorliegenden Erfindung wird als Kondensationsmittel ein Kupfersalz angewendet, welches wasserfrei ist oder nur wenig Kristallwasser enthält, z. B. wasserfreies Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferchlorid oder ein Gemisch von Kupferazetat mit Kupfernitrat. Die Reaktion kann in einen aus Kupfer bestehenden oder mit Kupfer ausgekleideten Kessel ausgeführt werden, weil dieses Metall durch die Kupfersalze nicht angegriffen wird. Da ferner Kupfer ein guter Wärmeleiter ist, wird die entwickelte Wärme leicht abgeleitet und Ueberhitzung ist nicht zu befürchten. Man kann die Essigsäureanhydridmenge beträchtlich herabsetzen und damit das Verfahren verbilligen. Das Reaktionsprodukt ist eine viskose klare Flüssigkeit von gleichmäßiger Beschaffenheit. Um zu verhüten, daß die Flüssigkeit gelatiniert, wird 80—90%ige Essigsäure zugesetzt, gut durchgerührt und in irdenen Gefäßen entazetyliert. Zu diesem Zwecke wird Chlor durchgeleitet, bis das Azetat nur noch 50—60% Essigsäure enthält. Durch Erhitzen wird diese Reaktion beschleunigt, über 60° C. sollte aber nicht gegangen werden. Danach wird mit Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff gefällt. Aus dem Produkte gefertigte Films sind von außerordentlicher Biegsamkeit, Zelluloid aus diesem Azetat ist sehr gleichmäßig und nimmt leicht Farbe an. S.

Britisches Patent 16000 vom Jahre 1911. H. Peters und H. W. Cullum in London. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseverbindungen. Die Zellulose wird einige Zeit mit Palmitinsäure enthaltendem Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin behandelt, oder mit Petroleumöl oder einem anderen Oel oder mit Glyzerin. Nach dem Abkühlen und Entfernen des anhängenden Dichlorhydrins, Epichlorhydrins, Oels oder Glyzerins wird mit einer Lösung behandelt, die Ameisensäure und ein Verdünnungsmittel wie Methylalkohol enthält, wozu man Palmitinsäure setzt, falls bei der ersten Behandlung Oel oder Glyzerin verwendet wurden, oder sie wird zusammen mit Glyzerin oder Oel benutzt. Die Palmitinsäure wird in etwas Alkohol gelöst. Danach wird die Zellulose der Einwirkung eines azetylierenden Bades unterworfen, welches Schwefelsäure oder einen anderen Katalysator, Natriumazetat, Essigsäureanhydrid und Eisessig oder ein anderes Kondensationsmittel enthält. Das Produkt wird dann in Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen Fällmittel gefällt, gepreßt und mit Ammoniumkarbonat oder ein anderes Neutralisationsmittel enthaltendem Wasser gewaschen. S.

Britisches Patent 22237 vom Jahre 1911. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Treptow b. Berlin. Herstellung von Zellulosederivaten. Nach der vorliegenden Erfindung wird eine vorbehandelte Zellulose, Hydrozellulose, Oxyzellulose oder ein Gemisch dieser Produkte in Säurederivate übergeführt durch Behandeln mit organischen Säureanhydriden in Gegenwart von Chlor oder Brom. Durch diese Maßnahme verläuft die Veresterung in verhältnismäßig kurzer Zeit und bei niederer Temperatur ohne Beeinträchtigung der Festigkeit des Endproduktes. Es wird z. B. 1 Gewichtsteil Oxy- oder Hydrozellulose oder eines Gemisches von beiden in ein Azetylierungsgemisch eingebracht, das aus 3 Teilen Essigsäureanhydrid mit etwa 2% Brom und 4 Teilen Eisessig besteht. Die Mischung wird bei etwa 50° gerührt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Der so erhaltene Ester kann in üblicher Weise hydrolysiert werden. S.

Britisches Patent Nr. 20976/1911. Dr. Henry Dreyfus in Basel. Verfahren zur Herstellung von Zelluloid oder ähnlichen Produkten. Man läßt die Chlorderivate des Aethylens oder Aethans eventuell in Gegenwart von Aethyl-, Methylalkohol, Azeton oder Analogen oder Mischungen dieser unter eventuellem Zusatz von Kampfer oder Kampferersatzmitteln auf Zelluloseester (Azetat) einwirken. K.

Britisches Patent Nr. 25256/1911. Samuel Cleland Davidson in Belfast (Irland). Verfahren zum Extrahieren und Koagulieren oder dergl. des Kautschuks aus dem Milchsaft. Der Milchsaft wird mit einer Schwefelverbindung (Salz, z. B. Natriumhyposulfit) gemischt und dann der Schwefel während des Koagulierens darin in Freiheit gesetzt. Eventuell wird dem Milchsaft erst ein Desinfektionsmittel (Formaldehyd, Kreosotalkali usw.) einverleibt. K.

Französisches Patent Nr. 449606. G. J. Dupont de Nemours Powder Company. Verfahren zur Herstellung von Kolloiden. Man behandelt Nitrozellulose mit einem nicht flüchtigen, sich polymerisierenden Alkoholaldehyd (Azetaldol) eventuell in Gegenwart von Kampfer und einem flüchtigen Lösungsmittel. K.

Oesterreichisches Patent 58299. Ph. Friedrich in Halensee b. Berlin. Verfahren zur Erzeugung von zur Herstellung von Kupferoxydammoniak besonders geeigneten Kupferverbindungen. Kupferhydroxyd, welches bekanntlich eine sehr leicht zersetzliche Verbindung ist, indem es in H_2O und CuO zerfällt, dient vorzugsweise zur Herstellung von Kupferoxydammoniak und dieses als Lösungsmittel für Zellulose. Das reine Kupferhydroxyd löst sich verhältnismäßig leicht, Kupferoxyd dagegen schwer in Ammoniak. Von letzterem allein ausgehend erhält man auch bei gleichem Ammoniakgehalt immer kupferärmere Lösungen selbst bei längerer Einwirkung. Angesichts dieser Zersetzlichkeit ist es verständlich, daß vom chemisch reinen Kupferhydroxyd bis zum Kupferoxyd eine Reihe Zwischenstufen entstehen können, welche hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Ammoniak alle ein anderes Verhalten zeigen. Im Großbetriebe, wo man aus praktischen Gründen zumeist bei der Herstellung des Hydrats vom Kupfersulfat ausgeht, entstehen trotz sorgfältigster Bereitung, Anwendung von Kälte bei der Ausfällung usw. immer Kupferoxydhydrate, die bezüglich Löslichkeit zu wünschen übrig lassen und die Anwendung eines beträchtlichen Ammoniaküberschusses erforderlich machen. Es sind nach den deutschen Patentschriften 140347 330 g, 98642 300 g, 109996 191 g und 189359 148 g Ammoniakgas erforderlich, um 100 g Zellulose zu lösen. Es wurde nun gefunden, daß sich ein Kupferoxydsalz herstellen läßt, welches bezüglich leichter Löslichkeit in Ammoniak alle bekannten übertrifft und welches zur eigenen und zur Auflösung der Zellulosen so wenig Ammoniak verbraucht, daß sich die Menge reinen Ammoniaks noch unterhalb der Gewichtsmenge der aufzulösenden Zellulosen bewegt, so daß gegenüber der Patentschrift 140347 etwa 70%, gegenüber der Patentschrift 189359 etwa 40% Ammoniak weniger erforderlich sind, um die gleiche Menge Zellulose in Lösung zu bringen. Ein derartiges leicht lösliches Kupferoxydsalz wird erhalten, wenn man gleichzeitig, während eine nicht vollständige Umsetzung eines Cuprisalzes vorgenommen wird, außerdem noch Kohlensäure hinzufügt, z. B. von Kupfersulfat ausgehend nur soviel Aetzlauge zusetzt, daß gleichzeitig ein Gemisch von Kupferhydrat und basischem Kupfersulfat und durch Zusatz von Bikarbonat auch Kupferkarbonat entsteht. Eine künstliche Herabsetzung der Temperatur macht sich weder bei der Fällung des Hydrates noch bei der Auflösung der Zellulose notwendig. Es werden z. B. 370 g krist. Kupfersulfat in 2 l Wasser gelöst, darauf nimmt man 175 ccm Natronlauge 40° B. und setzt hiervon 130 ccm mit 1500 ccm Wasser verdünnt dem Sulfat zu. Darauf werden 25 g in Wasser gelöstes Natriumbikarbonat und dann der Rest Natronlauge zugegeben. Man trennt die Flüssigkeit von dem Kupferniederschlag ab, um dies leichter durch Auspressen erreichen zu können, kann man schon jetzt 200 g fein zerschnittene Zellulose hinzufügen. Die möglichst trocken abgepreßte Zellulosekupfermasse verarbeitet man nun mit 600 ccm Ammoniak, spez. Gewicht 0,888 zu einem homogenen Brei und setzt dann zur Neutralisierung der Kohlensäure und des basischen Sulfats noch 48 ccm Natronlauge hinzu, wobei sofort völlige Lösung eintritt. Man erhält so mit Leichtigkeit 15%ige Spinnlösungen. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 57712. Amalie Licha und Ludwig Pollak in Wien. Verfahren zur Veredelung von Holz und dergl. Die Oberfläche des Holzes wird durch Walzen mit scharfkantigen Riffeln oder dergl. quer zur Faserrichtung mit feinen dicht nebeneinanderliegenden Einritzungen versehen, sodann einem Vakuum ausgesetzt und hierauf mit einer Masse aus mineralischen Bestandteilen, einem Klebstoff und wasserdicht- und feuerbeständig machenden Lösungen unter Druck imprägniert. Hierauf wird unter Anwendung von Schablonen eine Farbstofflösung, unter Anwendung von Vakuum und Druckluft zur Erzielung eines bestimmten Musters und ein fixierender Ueberzug aus einer Zelluloidlösung und Formaldehyd aufgetragen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1050151. Burdett Loomis in Hartford (U. St. A.). Verfahren zur Trocknung und Veredelung von Holz. Man erhitzt und kühlt abwechselnd das Holz in einem geschlossenen Raum, indem man es zuerst in einer Atmosphäre von heißem Gas erhitzt und dann ein kaltes Gas darauf einwirken läßt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. 257840 vom 31. XII. 1911. Carl Wenzelburger in Antwerpen, Belgien. Verfahren zum Verpichen von Versandgefäßen insbesondere von Holzfässern, für Oele und ölartige Produkte mit Leim. Die neuen Fässer werden sofort nach ihrer Fertigstellung, ebenso wie die gebrauchten Fässer, sofort nach ihrer Ausdämpfung und der Entfernung der flüssig gewordenen Rückstände mit heißer Trockenluft behandelt, welche mit entsprechend hoher Temperatur von mehreren hundert Grad Celsius und unter einem hohen Ueberdruck (z. B. 1 bis 2 Atmosphären) in das Faß mehrere Minuten lang eingeführt wird. Hierdurch werden die Holzdauben an der inneren Oberfläche des Fasses durchaus getrocknet und durch die Wärme die Fasern, Poren und Fugen etwas geöffnet und dadurch zur Aufnahme des Leimes günstig vorbereitet. Alsdann werden in das Faßinnere, ebenfalls unter Anwendung eines starken, hocherhitzten Luftstromes, etwa 30 bis 50 l kochenden Leimes durch das Spundloch in das Faß gespritzt, dergestalt, daß jede Stellung der Innenflächen von dem erhitzten Leim getroffen werden muß. Diese Behandlung wird in ruhiger Lage des Fasses ausgeführt und nimmt gleichfalls nur wenige Minuten in Anspruch. Dadurch, daß das Faßinnere durch die Anwendung des heißen Luftstromes gut vorgewärmt ist, wird der heiße Leim von den geöffneten Faserschichten, Poren und Fugen des Holzes begierig aufgesaugt und dringt infolge des unter dem erwähnten Druck erfolgenden Einspritzens des heißen Leimes tiefer in das Holz und die Fugen ein, als dies durch die bisher übliche einfache Be-



spülung möglich war. Daß tatsächlich eine bessere Verleimung stattfindet, geht auch schon daraus hervor, daß der Leimverbrauch nach dem neuen Verfahren größer ist als nach dem alten. Die hieraus etwa entstehenden Mehrkosten durch größeren Leimverbrauch werden reichlich aufgewogen durch den Fortfall der durch Leckagen bisher zu erstattenden Vergütungen. Der in das Faß eingeschleuderte überschüssige Leim wird nun abgelassen und das Faß alsdann zwecks Austrocknung und tieferer Einführung des Leimes in die Poren des Holzes wiederum mit heißer Luft behandelt, welche ebenfalls unter hoher Temperatur (z. B. 400° C.) und mit hohem Ueberdruck (z. B. 1½ bis 2 Atmosphären) durch das Spundloch in das Faß eingeführt wird. Nach wenigen Minuten (z. B. 4 bis 6) ist die Trocknung beendet und das Faß zum Auffüllen des Versandproduktes fertig. Das ganze beschriebene Verfahren vom Beginn des Vorwärmens des Fasses, einschließlich des Ausleimens, Ablassens des überschüssigen Leimes und des Austrocknens, nimmt knapp 1 Stunde in Anspruch, um das Faß kranfertig zu machen, während dazu bisher ein Zeitraum von 6 bis 9 Tagen notwendig war. K.

D. R.-Patent Nr. 257889 vom 25. I. 1912. Firma Gebrüder Schubert in Berlin. Verfahren zur Erhöhung der Klebekraft von Harzmischungen. Es wurde gefunden, daß Harzlösungen nach Verdunsten des Lösungsmittels dann einen stark und sicher klebenden Rückstand liefern, wenn man den Lösungen einen Zusatz von geringen Mengen flüssiger Ester der aromatischen Säuren gibt. Man ist dann nicht an die Benutzung so verhältnismäßig teurer Harze, wie Mastix, gebunden, sondern kann sich billigerer Harze, wie Kolophonium u. dgl., bedienen. Auch Gummiharze und Balsame sind dann für den vorliegenden Zweck verwendbar. Als Lösungsmittel hat sich insbesondere das Benzol als vorteilhaft herausgestellt; es können aber auch andere, verhältnismäßig leicht flüchtige Lösungsmittel, so Benzin, Chloroform, Alkohol, Aether u. dgl., sowie Gemische dieser Lösungsmittel Verwendung finden. Bei solchen Klebemitteln, wie Bartleim, die direkt auf die Haut aufgetragen werden, empfiehlt es sich jedoch, kein solches Lösungsmittel, wie Chloroform, anzuwenden, das geeignet ist, reizend auf die Haut zu wirken. Die Erfindung an einem Beispiel zu erläutern, diene folgendes: 15 Teile Kolophonium, 15 Teile Sandarak werden in 70 Teilen Benzol gelöst und der erhaltenen Lösung 5 Teile Benzoesäureäthylester zugegeben. K.

Britisches Patent Nr. 24691/1911. Henry Conrad Heide in London. Verfahren zur Herstellung von Leim. Ein Stärke(-kohlehydrat) wird bei einer Temperatur, die unter derjenigen liegt, bei welcher die Stärkekörner platzen, mit Wasser und einer Substanz, welche Zellulose löst oder angreift (z. B. Schwefelsäure), behandelt. Nach dem Trocknen wird das erhaltene Produkt mit einer Aetznatronlösung oder dgl. behandelt. Eventuell wird es auch der Einwirkung von Natriumsuperoxyd oder dgl. unterworfen. K.

Britisches Patent Nr. 24692/1911. Henry Conrad Heide in London. Verfahren zur Herstellung von Leim. Man löst auf die Konsistenz oder Klebkraft des Leimes gebrachtes, Stärke enthaltendes Material mit Hilfe von kaustischer Soda oder dgl. K.

Britisches Patent Nr. 5106/1912. Albert Spichtin und Raphael Knoebel in Basel. Verfahren zur Vereinigung von Stücken aus Glas, Porzellan, Steinzeug usw. mit Metallkörpern. Auf die Flächen der zu vereinigenden Körper bringt man ein geschmolzenes Gemisch von 666 Gewichtsteilen Blei, 333 Gewichtsteilen reinem Zinn und 200 Gewichtsteilen Wismuth auf. K.

Britisches Patent Nr. 6019/1912. Janny Göpper und Otto Geiger in Obertürkheim. Verfahren zur Herstellung einer viskosen, faserigen und klebenden Substanz zum Gebrauch in der Asphaltindustrie. Harz wird mit Schwefelsäure eine Stunde lang auf 200° C erhitzt und der Säureüberschuß mit Sodalösung neutralisiert. K.

Britisches Patent Nr. 15783/1912, Französisches Patent Nr. 443275. Adrien Pinel in Le Houlme (Frankreich). Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus Johannisbrotkernen. Die Kerne werden aufgebrochen und die Schalen mit einer Sodalösung oder dgl. entfernt. Alsdann werden die Kerne mit einer Boraxlösung behandelt, getrocknet und mit einem löslichen Stoff (Zucker) vermischt. K.

Britisches Patent Nr. 15860/1912, Französisches Patent Nr. 16370 (Zusatz zum Patent Nr. 443275). Adrien Pinel in Le Houlme (Frankreich). Verfahren zur Herstellung von Leim aus Johannisbrotkernen. Vor dem Aufbrechen wird der Lösung zum Enthülsen der Kerne Borax oder ein anderes lösliches Borat zugesetzt. K.

Britisches Patent Nr. 24662/1911. Cecil Revès, Edward Richards Bolton und William Nehemiah Bacon in London. Verfahren zur Herstellung einer neuen löslichen Kaseinverbindung. Das Kasein wird aus Magermilch oder dgl. in bekannter Weise gefällt, abfiltriert, in Wasser eingeweicht, mit einer Boraxlösung vermischt und zwecks Trocknung durch Versprühen der Lösung in heißer Luft eingedampft. Das neue Produkt kann zum Papierleimen Verwendung finden.

Britisches Patent Nr. 10373/1912 = französisches Patent Nr. 442949. James Millar Neel in New-York. Verfahren zur Herstellung von Leim. Leimlösung wird mit Säure zwecks Abscheidung der Chondrins versetzt, letzteres wird abfiltriert und in dem Filtrat mittels Alkohol das Glutin gefällt. Das Chondrin wird hierauf mit dem Glutin gemischt. K.

Britisches Patent Nr. 10846/1911. Franklin Herbert Kalbfleisch in Babylon (New-York). Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes. Gewöhnliches (wasserhaltiges) Aluminiumsulfat wird in Form einer Lösung mit Magnesiumsulfat, dessen Kristallwasser nicht ganz ausgetrieben ist, gemischt zur Sirupskonsistenz eingedampft und dann durch Abkühlenlassen in feste Form gebracht. K.

Französisches Patent Nr. 441548. Joseph Lehmann. Dampfapparat zur kontinuierlichen Extraktion von Leim oder Gelatine. Der Apparat besteht aus einer drehbaren Trommel, in dem die leimgebenden Stoffe in pulverisiertem Zustande der Einwirkung von Wasserdampf unterworfen werden und die ein spiralförmiges Rührwerk enthält. K.

Französisches Patent Nr. 448773. Jules Léon René Borniché. Band zum Zusammenleimen zweier Papierblätter in der Kälte. Das Band besteht aus Gelatinehäutchen. K.

Französisches Patent Nr. 449527. Edward Thurlow. Masse zum Aufblasen von Automobilluftschläuchen. Die Masse besteht aus Gelatine, Wasser, Kaliumbichromat, Glyzerin, Melasse, Wolframsäure, Ammonkarbonat, Holzmehl oder Abfällen aus vulkanisiertem Kautschuk. K.

Französisches Patent Nr. 447737. Hermann Wolf. Verfahren zur Herstellung von flüssigem Kölnerleim. Dem flüssigen Leim wird Chlorkalzium zugesetzt. K.

Französisches Patent Nr. 448213. A. Savine geb. Lucie Daudrieux. Masse, die mit Hilfe einer besonderen Nadel in Pneumatiks eingeführt diese verbessert und ihre Dauerhaftigkeit erhöht. Die Masse besteht aus Tonerde, Eisenoxyd, Schwefel, Gummi arabicum und Talk. K.

Französisches Patent Nr. 447658. Christoph Schwab. Einrichtung zum Festmachen, Trocknen und Sammeln von Gelatinetafeln. Die Einrichtung besteht aus einer Trommel, auf die die Schicht aufgebracht wird; die Trommel wird durch ein zirkulierendes Kühlmittel gekühlt und steht durch ein Transportband mit einer Trockenkammer in Verbindung. Das Band schafft die durch Messer zerschnittenen Tafeln in die Trockenkammer. K.

Französisches Patent Nr. 447630. Juliens Lootens. Masse zum Verschließen der Löcher in Luftschläuchen von Fahrrädern, Automobilen usw. Die Masse besteht aus Melasse, weißem oder braunem Firnis, Glyzerin und Holzmehl. K.

Französisches Patent Nr. 447654. Pierre Pontasy. Leim zum Leimen von Leder oder dergl. Der Klebstoff besteht aus einer Lösung von Zelluloid in Azeton, Alkohol, Aether, Essigsäure oder Gemischen dieser. K.

Französisches Patent Nr. 445279. Hide-Ite-Leather Cy. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes zur Kartonlederfabrikation. Man fällt unlösliche Hydrozellulose und mischt damit Lederspäne oder -fasern. K.

Französisches Patent Nr. 446659. Urbain Sarrat und Edouard Sarrat. Produkt und seine Verwendung zum Flicken von Luftschläuchen. Das Produkt besteht aus Balatagummi, Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Von diesem bringt man etwas auf die verletzte Stelle, die binnen kurzem dadurch verschlossen ist. K.

Französisches Patent Nr. 443998. Helmerich Carls und Louis Ebert Verfahren, um Etiketten auf Wachsleinwand oder dergl. zu befestigen. Als Klebstoff verwendet man ein Gemisch von Zelluloid, Harzen (Mastix), Alkohol, Essigsäure und event. Rizinusöl. K.

Französisches Patent Nr. 444068. Charles Minouflet. Verfahren zur Herstellung eines starken, flüssigen und neutralen Leimes. Der noch heißen Leimlösung wird ein Salz wie Chlorzink, Chlorkalzium, Chlormagnesium oder Magnesiumnitrat zugefügt. K.

Französisches Patent Nr. 16585 (Zusatz zum Patent Nr. 443275). Adrien Pinel. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus Johannisbrotkernen. Man setzt zu den Pasten des aus den Kernen des Johannisbrots gewonnenen Klebstoffes ein neutrales Salz (Alkalisulfat, Alkalichlorid, Erdalkalichlorid). K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56862. Julius Kautorowicz in Breslau. Verfahren zur Herstellung trockener, mit kaltem Wasser flüssige Klebstoffe gebender Stärkepräparate. Stärke, lösliche Stärke oder helles Dextrin werden mit Wasser und Alkalien alkalisch wirkenden Substanzen oder mit Säuren, leicht Sauerstoff abgebenden oder freimachenden Stoffen zu einem Brei gerührt und dann so oder nach vorheriger Verkleisterung auf heißen Zylinder, Platten oder dergl. verkleistert und gleichzeitig getrocknet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56825. Julius Kantorowicz in Breslau. Verfahren zur Herstellung von mit Wasser stark bindende Massen gebenden trockenen Klebstoffen aus Praeserven, die wie die bekannten Kartoffelflocken hergestellt sind. Die Praeserven werden mit alkalisch oder sauer reagierenden Chemikalien, mit Sauerstoff leicht abgebenden Substanzen (Superoxyde) oder mit Sauerstoff freimachenden Stoffen (Chlorkalk) ohne Erwärmen der Mischung gemischt. K.



Oesterreichisches Patent Nr. 55181. Dr. Conway Freiherr von Girsewald in Halensee-Berlin, Verfahren zur Gewinnung von Leim. Das Rohmaterial (Knochen) wird zunächst während kurzer Zeit bei hohem Druck gedämpft, dann aber durch sofortige Evakuierung des Apparates unter gleichzeitigem Zuströmen geringer Mengen Dampf sehr rasch auf eine für den Leim nicht mehr schädliche, tiefere Temperatur gebracht. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 54695. Moriz Fischel in Wien. Verfahren der Behandlung von ungegerbtem Leimleder (Hautmaterial). Um Leimleder für die Gelatine- oder Leimfabrikation vorzubereiten, wird es in frischem (nassem) oder auch bereits trocknem, aber stets ungegerbtem Zustande vor der Aescherung mit Kalkmilch mit einer wasserlösliche Salze bildenden, entsprechend verdünnten Säure (Salzsäure, Schwefelsäure) behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56861. Julius Kantorowicz in Breslau. Verfahren zur Herstellung kaltwasserlöslicher Klebstoffe direkt aus stärkehaltigen Früchten, Wurzeln, Knollen und dergl. unter Umgehung der Stärkeherstellung. Die Früchte werden zerkleinert, event. geschält, mit Wasser zu einem Brei angerührt, gedämpft, mit alkalisch wirkenden Substanzen schwach alkalisch oder mit Säuren schwach sauer gemacht, auf heißen Platten oder Walzen gleichzeitig verkleistert und getrocknet und schließlich gemahlen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1029737. Jonas W. Aylsworth in East Orange (New Jersey). Verfahren zur Herstellung eines schmelzbaren Phenolharzes, Phenol oder eines seiner Aequivalente wird in einem geschlossenen Raum erhitzt, dann Formaldehyd in das flüssige Phenol eingepreßt, der Raum geöffnet und das Produkt völlig entwässert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1041287. William Hockins in Chicago. Verfahren, um Körper miteinander zu vereinigen. Den einen der zu vereinigenden Teile macht man feucht und fügt ihm ein nur in der Hitze in Wasser sich lösendes Bindemittel zu, worauf man den zweiten Teil auf den ersten unter Erhitzen preßt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1047165. Charles H. Campbell in Chicago. Verfahren zum Trocknen von Leim oder Gelatine. Die Leim- oder Gelatinelösung wird auf eine durch heißes Wasser von innen geheizte Walze oder Trommel aufgebracht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1029800. Carleton Ellis in Larchmont (Westchester, New York). Holzölkitt. Gemisch von Holzöl, Mineralöl und einem mineralischen Verdickungsmittel (Kreide). K.

Amerkanisches Patent Nr. 1035090. Carni B. Hunter in Bessemer (Alabama). Klebstoff. Der Klebstoff besteht aus Essigsäure, Wasser, Fischleim, Gips, Zinksulfat und Kochsalz. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1035729. Stanley C. Peters in Bridgeport (Washington). Masse. Die mit Wasser einen Kitt ergebende Masse besteht aus einem Gemisch von Ton, Fullererde, Magnesiumkarbonat, Natriumsulfat, pulverisierter Hornblende, gemahlenem Asbest und pulverisiertem Borax. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1036170. Rudolf Zimpel in Groß-Lichterfelde-Berlin. Masse zum Füllen von Radreifen. Die Masse besteht aus Leim, Leinöl, Fischöl und event. einem Salz (Alaun). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1036898. Roy Alfred Plumb in Detroit (Michigau). Verfahren zum Wasserdichtmachen von Zement, Mörtel und dergl. Man mischt eine geringe Menge Ammoniak mit einer Wasser zurückdrängenden, unlöslichen Seife und fügt diese Mischung der wasserdicht zu machenden Masse bei. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Britisches Patent 29030 vom Jahre 1911. F. Mitchell und W. G. H. Mitchell in Bradford. Verbesserte Garne und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Erfindung bezieht sich auf die Verarbeitung von Kunstseideabfall. Man hat bereits vorgeschlagen, eine Fadenmasse aus hydratisierter Zellulose dadurch herzustellen, daß man eine Zellulosexanthogenatlösung durch einen Filterkörper mit einer großen Anzahl feiner Oeffnungen gehen ließ und die aus den Oeffnungen austretenden Fäden ohne Ordnung in einem Fällbade aufnahm. Diese Fadenmasse wurde dann für sich oder mit anderen Fasern gemischt auf den gebräuchlichen Spinnmaschinen für Seide oder Baumwolle auf Fäden oder andere Produkte verarbeitet. Das vorliegende Verfahren verarbeitet die Kunstseidenabfälle, die bei dem bisher üblichen Spinnen und Weben von Kunstseide erhalten werden. Der Kunstseidenabfall besteht aus Fäden oder Garnen von sehr verschiedener Länge gezwirnter Fasern. Der Abfall wird auf der Garnettmaschine bearbeitet, um die Fäden in eine Zahl einzelner Fasern zu trennen, dann wird, falls es gewünscht wird, gekämmt und durch die Gillbox oder die Vorstrecke genommen, zu einem gleichmäßigen Bande ausgezogen und auf der Flügelspinnmaschine versponnen. Das erhaltene Garn hat ein viel weicheres Aussehen und Gefühl als man es bei Kunstseide gewöhnt ist, es ist natürlich viel billiger herzustellen und eignet sich für Mischungen und zur Erzeugung der verschiedensten Effekte. Man kann ein glattes Garn herstellen oder ein ungleichmäßiges, wie es für die Herstellung der sogenannten Shantungseiden gebraucht wird. Zu letzterem Zwecke unterläßt man das Kämmen. Es kann auch in der Weise gearbeitet werden, daß Kunstseidenabfall auf der Garnettmaschine bearbeitet, dann Naturfaser, wie Mohair, zugesetzt und das Ganze dann zu einem Faden versponnen wird. S.

Französisches Patent 449855. Société Tapissier Frères. Verfahren zur Erzielung eines Musters aus Kunstseide, Baumwolle usw. auf einem Grunde aus natürlicher Seide. Zur Erzielung durchbrochener Zeichnungen auf z. B. Baumwolle druckt man auf das Gewebe eine geeignete Reserve und behandelt dann mit einem Stoffe, der die nicht reservierten Teile zerstört. Nach der vorliegenden Erfindung wird dies Verfahren auf gemischte Gewebe angewendet in der Weise, daß von den zusammen verwebten Fasern nur die eine zerstört wird. Die nicht zerstörte Vaser bildet dann einen Grund, auf dem sich die reservierten Teile der ersten Faser befinden. Das Verfahren eignet sich für alle in geeigneter Weise gemischten Fasern, die auf dem Tüll- oder Seidenwebstuhl verarbeitet sind. Es gibt auch ausgezeichnete Resultate auf Geweben aus künstlicher und natürlicher Seide oder aus Baumwolle und natürlicher Seide. Verwendet man als zerstörende Mischung eine Tragantgummilösung mit Aluminiumsulfat, so werden an den nicht reservierten Stellen Baumwolle und Kunstseide zerstört, während reale Seide unverändert bleibt. S.

Französisches Patent 450906. Fr. Küttner. Pumpe zum Spinnen künstlicher Fäden. Beim Spinnen künstlicher Fäden benutzt man zur Zuführung der Spinnlösung zu den Spinnöffnungen und zum Austreiben der Spinnlösung aus ihnen komprimierte Luft oder Kolbenpumpen. Nach der vorliegenden Erfindung benutzt man zu demselben Zweck eine Pumpe mit Zahnrädern, in welcher zwei Zahnräder zusammenarbeiten, die in einem geeigneten Gehäuse liegen und bei ihrer Drehung die Flüssigkeit mit sich nehmen. Eine derartige Pumpe hat vor den bisher verwendeten eine ganze Reihe von Vorzügen. Die Zuführung der Masse zu den Spinndüsen und das Austreiben aus den Düsen sind vollkommen gleichmäßig, und diese Gleichmäßigkeit ist von großem Einfluß auf die

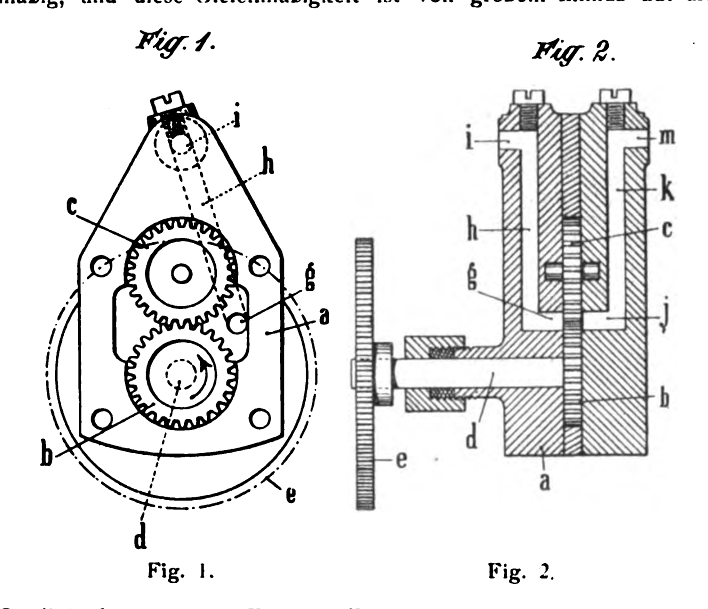


Fig. 1. Fig. 2.

Qualität des erzeugten Fadens. Ferner teilt eine Pumpe mit Zahnrädern die zu fördernde Masse in sehr kleine Teile und arbeitet sie durch und zwar unmittelbar vor dem Spinnen, man erhält so eine große Regelmäßigkeit im Titer, in der Drehung und in der Elastizität des erzeugten Fadens, die einen großen Einfluß auf die Güte des Produktes hat. Endlich ist eine Pumpe der vorliegenden Art im Gegensatz zu Kolbenpumpen sehr einfach und billig, sie bedarf keiner Dichtungen, keiner Ventile oder ähnlicher Einrichtungen und kann leicht auseinandergenommen und gereinigt werden. Je nachdem man die Zahl der Zähne und Umdrehungen wählt, kann man in der Zeiteinheit jede gewünschte Menge Spinnflüssigkeit fördern. In der Zeichnung stellt Figur 1 eine Pumpe mit abgenommenem Deckel und Figur 2 einen Längsschnitt durch eine Pumpe dar. Ein Gehäuse a enthält in einer geeigneten Aussparung zwei gezahnte Räder b und c. Das Zahnrad b wird durch die Welle d in Umdrehung versetzt, welche von einem beliebigen Antrieb e bewegt wird. Das Zahnrad c wird mitgenommen. Die beiden Räder b und c sind in enger Berührung mit der Wandung des Gehäuses, in dem sie liegen. Die Aussparung in dem Gehäuse a steht auf der einen Seite der Zahnräder durch eine Oeffnung g in Verbindung mit der Leitung h und dem Ansatz i, der mit dem Vorratsbehälter für die Spinnlösung in Verbindung steht. Durch die Bohrung j, den Kanal k und den Ansatz m steht die Aussparung auf der anderen Seite mit den Spinndüsen in Verbindung. Dreht sich die Welle d, so dreht sich das Zahnrad b im Sinne des Pfeils und damit auch das Zahnrad c. Diese Bewegung saugt Spinnlösung aus dem Vorratsbehälter durch die Leitung i und führt sie durch h und g zu den Zahnrädern, die sie durch die Leitungen j, k und m zu den Spinndüsen abgeben. Die Zahl der Zähne der Zahnräder und die Zahl der Umdrehungen können

beliebig sein; ist es erforderlich, die Flüssigkeit stärker durchzuarbeiten, so kann man mehrere Paare von Zahnrädern anwenden. Die Pumpe eignet sich auch für andere Flüssigkeiten, wenn es sich darum handelt, regelmäßig zu fördern und dabei durchzuarbeiten. S.

Oesterreichisches Patent 57698. Vereinigte Kunstseide-Fabriken A.-G. in Kelsterbach a M. Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden und Films sowie künstlichen Roßhaars mittels hochprozentiger Zelluloselösungen. Die bekannten Zelluloselösungen mittels Kupferoxyd oder Kupferoxychlorid in Gegenwart am Ammoniak sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzlich, sie lassen sich infolge von Oxydation der gelösten Zellulose bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, nach kurzer Zeit nicht mehr verspinnen. Bei ihrer Aufbewahrung sowohl wie bei ihrer Herstellung müssen niedrige Temperaturen von 0–5° beobachtet werden. Dem gegenüber wurde festgestellt, daß ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür zur Darstellung beständiger und hochprozentiger Spinnlösungen geeignet sind. Infolge des Reduktionsvermögens des Kupferchlorürs wird die Zellulose auch beim Auflösen in Kupferchlorürammoniak im Gegensatz zum Kupferoxydammoniak und Kupferoxychloridammoniak vor Oxydationswirkungen bewahrt, selbst wenn man ohne Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur und auf hochprozentige Lösungen arbeitet. Kupferchlorür kann aber auch zum Anreichern von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen an Zellulose und zum Beständigmachen derartiger Lösungen dienen. Wird in eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Kupferoxydammoniaklösung Zellulose so lange eingetragen, bis sich nichts mehr davon löst, so können nach Zusatz von Kupferchlorür, bei gleichbleibendem Ammoniakgehalt, weitere Mengen von Zellulose darin aufgelöst werden, und zwar zu derartig hochprozentigen Lösungen, wie sie mit Kupferoxydsalzen nicht erhältlich sind. Dazu kommt, daß auch solche Lösungen beständig sind. Mischt oder vermahlt man trockne Zellulose mit trocknem Kupferchlorür in molekularem Verhältnis innig, so erhält man ein bei Luftabschluß unbegrenzt haltbares und jederzeit verwendbares Pulver, das mit konzentrierter wässeriger Ammoniakflüssigkeit sofort eine gut verwendbare Spinnlösung ergibt. Man kann zu dem Zwecke auch so verfahren, daß man Zellulose mit Kupferchlorid imprägniert und durch schweflige Säure Kupferchlorür auf der Faser ausfüllt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wird auf diese Weise ein in Ammoniakflüssigkeit leicht lösliches Produkt erhalten. Schließlich kann man die Zellulose zunächst mit Ammoniakflüssigkeit imprägnieren, worauf man Kupferchlorür zu der Masse gibt und das Ganze durch Kneten zur Lösung bringt. Es werden z. B. in 900 g wässeriger Ammoniaklösung vom spez. Gewicht 0,900, worin 100 g Kupferchlorür aufgelöst worden sind, 50 g fein zerteilte Zellulose, z. B. gut gebleichte Baumwolle, bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Unter gutem Rühren erhält man sehr rasch eine vollkommen klare homogene Lösung von blauer Farbe, die auch unter dem Mikroskop keine ungelösten Fasern erkennen läßt. Nach dem Filtrieren durch Wolle oder genügend feine Drahtsiebe wird durch Kapillaren oder schlitzartige Oeffnungen in z. B. konzentrierte warme Kali- oder Natronlauge gepreßt. Die Gebilde werden durch Waschen mit Säuren und Wasser von Kupferverbindungen befreit und schließlich unter Spannung getrocknet. Auch Säuren oder Lösungen von Salzen können als Fällmittel dienen, die Bildung der Gebilde erfolgt dabei indessen nicht so rasch, auch sind die Gebilde von geringerer Festigkeit. S.

Schweizerisches Patent Nr. 57506. Samuel Courtauld & Co., Limited, London und Sidney Scrivener Napper in Coventry (Engl.). Koagulierbad für die Herstellung von Fäden, Bändern und Films aus Viskose. Das Bad besteht aus Gemischen von verdünnter Schwefelsäure, Natriumsulfat und einer geringen Menge Zinksulfat. K.

Belgisches Patent 248315. M. Denis in Mons und S. Barbelenet in Reims. Einrichtung zum Spinnen von Zellulose oder Zelluloselösungen und zur Wiedergewinnung der verwendeten Lösungsmittel. Eine Luftmenge, immer dieselbe, läuft kontinuierlich in geschlossenem Kreislauf um, auf den die Spinnstuhlabteilungen verteilt sind. Die Lösungsmitteldämpfe werden aufgefangen und der Einwirkung chemischer und physikalischer Mittel unterworfen, um die Lösungsmittel wiederzugewinnen. S.

Belgisches Patent 247990. P. Girard in Lyon. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide und anderer Zelluloseprodukte aus Viskoselösungen. Die rohe Viskose wird in ein erhitztes Metallsalzbad eingeführt, das gebildete Zellulosexanthogenat wird in ein saures Bad gebracht und dann gewaschen und getrocknet. S.

Belgisches Patent 247992. P. Girard in Lyon. Verfahren zur Reinigung von Zellulose, die zur Herstellung chemischer Textilprodukte dienen soll. Zur Herstellung gereinigter Zellulose wird Methylalkohol benutzt, der mit Formol versetzt ist. S.

Belgisches Patent 249325. L. Sarason in Berlin-Westend. Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden. Alginsäurelösungen, die durch feine Oeffnungen zu Fäden geformt sind, werden mit Koagulationsmitteln behandelt. S.

Belgisches Patent 248154. Fr. Küttner in Pirna und P. Girard in Lyon. Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und anderen Zelluloseprodukten aus Viskose. Als Fällbad für die Viskoselösung wird ein Gemisch aus Salzlösungen und Säuren benutzt. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 258151 vom 7. IV. 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produkten. Durch die Patente 235423, 250335, 235686 und das französische Patent 13931, Zusatz zu 419316, sind Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Massen geschützt, Verfahren, die darin bestehen, daß man gewisse ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Erythren oder deren Homologe und Analoge oder Gemische derselben polymerisiert. Es wurde gefunden, daß diese kautschukähnlichen Substanzen sich nach denselben Methoden vulkanisieren lassen wie der natürliche Kautschuk und dabei Massen liefern, die dem bekannten vulkanisierten Kautschuk gleichwertig, zum Teil sogar überlegen sind. Diese Tatsachen ließen sich in keiner Weise voraussehen, da über das Wesen der Vorgänge beim Vulkanisieren des Kautschuks noch vollkommene Unklarheit besteht. Man konnte daher nicht wissen, ob auch die Analogen des Kautschuks das gleiche Verhalten gegenüber vulkanisierenden Mitteln zeigen würden wie der Kautschuk selbst. Noch weniger ließ sich voraussehen, ob die etwa erhältlichen Vulkanisierungsprodukte auch die technisch wertvollen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks besitzen würden. Beispiel: 5 Teile des kautschukähnlichen Produktes, welches bei der Polymerisation des Erythrens erhalten wird, werden in 100 Teilen Benzol gelöst. Man fügt eine Lösung von einem Teil Schwefelchlorür in 50 Teilen Schwefelkohlenstoff hinzu und läßt die Mischung 1½ bis 2 Minuten stehen. Hierauf gießt man sie in Alkohol. Es scheidet sich beim Umrühren eine Masse ab, welche sich von der ursprünglichen durch erhöhte Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedenen Agenzien auszeichnet. K.

D. R.-Patent Nr. 257601 vom 7. II. 1912. Firma S. H. Cohn in Neukölln. Verfahren zur Herstellung von hartelastisch und glänzend auftrocknenden Lacken aus Holzöl ohne andere fette Oele und Harze. Holzöl wird mit Terpenen oder deren Abkömmlingen vom Mindestsiedepunkt 170° versetzt. Zur Verwendung gelangen z. B. altes, sogenanntes ranziges Terpentinöl, Kienöl, Terpineol u. dgl. Frisches Terpentinöl kann man z. B. für den besagten Zweck durch Hindurchblasen von Luft oder Sauerstoff bei gelindem Erwärmen geeignet machen. K.

D. R.-Patent Nr. 258150 vom 22. VII. 1911. Galvanische Metall-Papier-Fabrik Akt.-Ges. in Berlin. Verfahren, um die von eisernen Rahmen umschlossenen Korkzwischenlagen dauernd in der Umrahmung festzuhalten. Durch das nachstehend beschriebene Verfahren wird es ermöglicht, daß der Kork von dem eisernen Rahmen dauernd festgehalten werden kann. Bevor der Kork in die eisernen Rahmen gebracht wird, wird er so stark erhitzt, daß sämtliche Feuchtigkeit aus dem Kork herausgetrieben wird. Hat er somit sein kleinstes Volumen erreicht, wird er in die eisernen Rahmen gepreßt, dann in feuchten Räumen aufgestellt, damit er wiederum Feuchtigkeit aufnehmen kann, und schließlich mit einem schützenden Asphaltanstrich versehen. Entweicht jetzt noch etwas Feuchtigkeit durch den Anstrich, so kann der Kork höchstens das Volumen wieder erreichen, das er gehabt hat, als er keine Feuchtigkeit enthielt; er wird auch dann nicht aus dem Rahmen herausfallen, da er ja von vornherein bei diesem Volumen in den Rahmen gepreßt wurde. K.

D. R-Patent Nr. 257813 vom 24. III. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Verhinderung des Klebrigwerdens und Verharzens von künstlichem Kautschuk. Durch die Patente 250690 und 254548 sind Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk geschützt, die darin bestehen, daß man Isopren mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erhitzt oder aber in der Kälte oder Wärme dem Einfluß organischer Substanzen, wie Stärke, Eiweiß, Harnstoff, Glyzerin und ähnlich sich verhaltender Körper unterwirft. Die danach erhältliche Masse zeigt sehr oft den Uebelstand, daß nach dem Walzen die sogenannten Felle beim Trocknen an der Luft leicht klebrig werden und teilweise verharzen. Es wurde nun gefunden, daß man diesem Uebelstand dadurch abhelfen kann, daß man diese Substanz mit Ammoniak oder aliphatischen Aminen behandelt. Beispiel 1. Die durch Erwärmen von Isopren in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhaltene kautschukartige Substanz wird zu dünnen Fellen ausgewalzt. Die rein weißen oder mehr oder weniger gefärbten Felle werden danach 24 Stunden in 2prozentiges Ammoniakwasser gelegt und dann in der üblichen Weise an der Luft oder im Vakuum getrocknet. Beispiel 2. Man walzt die durch Erhitzen von Isopren gewonnene kautschukartige Masse zu dünnen Fellen aus und mazeriert die Felle 1 bis 2 Tage lang in einer Lösung von Dimethylamin. Die Felle nehmen beim Trocknen einen gelblichen Ton an und halten sich vorzüglich. K.

D. R.-Patent Nr. 257814 vom 26. X. 1909. Leonhard Erasmus in Riga-Thorensburg, Russl. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Quark. Das Verfahren stützt sich auf die Beobachtung, daß Quark, welcher längere Zeit auf der Siedetemperatur des Wassers erhalten wird, ganz andere physikalische Eigenheiten besitzt als der nur kürzere Zeit auf diese Temperatur erhitzte bezw. der bis beinahe zum Siedepunkt des Wassers erwärmte Quark. Durch das längere Erhitzen verliert der

Quark die Zähigkeit und nimmt die Form von körniger Grütze an, deren Partikel locker zusammenhängen, aber nicht klebrig sind; dieser Zustand der Masse, welcher nach vorliegender Erfindung erstrebt wird, ist nun für die weitere Behandlung — das Pressen — geeignet, da die einzelnen Teilchen das Wasser und die Luft durchlassen, so daß das Endprodukt eine durchaus homogene Masse darstellt. Es ist zu bemerken, daß bis annähernd auf 60° C. erwärmter Quark, welcher den zähen Zustand noch nicht erreicht hat, auch grützig aussieht, jedoch ist dieses Produkt nach dem Pressen und der darauffolgenden Behandlung mit Formaldehyd und Trocknen sehr brüchig und nicht dauerhaft. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung besteht also in folgendem: Man erwärmt zerkleinerten, 60 Proz. oder mehr Feuchtigkeit enthaltenden Quark, ohne Wasser beizugeben, unter beständigem Rühren und erhält ihn so lange auf der Siedetemperatur des Wassers, bis er aus dem beim anfänglichen Erwärmen eintretenden klebrigen und zähen Zustand in die Form von körniger Grütze übergegangen ist, worauf er in Formen gepreßt wird, um die Luft und das Wasser zu entfernen. Das erhaltene Produkt wird sodann in bekannter Weise mit Formaldehyd behandelt und dann getrocknet. K.

D. R.-Patent Nr. 258900 vom 9. V. 1912. Dr. Walter Meusel in Berlin-Treptow. **Verfahren zur Herstellung fester, elastischer und teilweise zäher, gut klebender Massen aus trocknenden oder halbtrocknenden fetten Oelen.** Das Verfahren besteht darin, daß nur ganz geringe Mengen von Metall den Oelen zugesetzt werden. Bei solchen Mengen kann man länger und höher erhitzen, ohne daß Zersetzungen zu weitgehender Art eintreten. Man erhält auf diese Weise Körper von den oben beschriebenen wertvollen Eigenschaften, wie sie sich nach dem bekannten Verfahren nicht herstellen ließen. Das Verfahren wird beispielsweise in folgender Art ausgeführt: Man verwendet 1 g Zink auf 1 kg Leinöl oder Rizinusöl und erhitzt so lange, bis die regelmäßige Gasentwicklung bei einer Temperatur von etwas über 300° aufhört und damit das Ende des Prozesses erreicht ist. Das Oel kann nach Belieben auf irgend eine Weise gelüftet werden. Je nach Beschaffenheit des Endproduktes kann man die Zusatzmenge des Metalles abändern. Die bisherigen Versuche haben ergeben, daß die minimalen Zusatzmengen von 0,2 g bis 4 g Metall pro Kilogramm Oel schwanken. Läßt man das Metall nur so lange einwirken, bis ein gelblich-grünes Oel entstanden ist, so kann dieses z. B. in einer Bedfordtrommel oder in einem anderen mit Rührwerk oder Heizvorrichtung versehenen Apparat bei einer Temperatur von etwa 100° bis 125° C. unter Durchleiten von Luft so lange geschlagen werden, bis ein zähfestes Produkt entsteht, welches sich besonders durch seine schöne hellgelbe Farbe auszeichnet. Durch Zusatz von Harz und Kopal lassen sich die Eigenschaften der gewonnenen Erzeugnisse mit Bezug auf ihre Zähigkeit noch modifizieren. K.

Technische Notizen.

Ueber Holzöluntersuchungen. (Von Dr. W. Hoepfner und H. Burmeister, Nahrungsmittel-Chemiker. (Mitteilung aus dem Handelslaboratorium v. Dr. W. Hoepfner, Hamburg.)

Eine Untersuchungsmethode hat für die Praxis erst dann vollen Wert, wenn sie es ermöglicht, auf einfache Weise, ohne große Apparaturen, Aufschluß über das Wesen eines Produktes zu geben. Auch Betriebe ohne besonders eingerichtete Laboratorien, ohne chemisch geschulte Kräfte wünschen in der Lage zu sein, sich ein Bild über das zu verarbeitende Rohmaterial zu verschaffen. So ist es besonders in der Holzöl verarbeitenden Industrie. Der Verbrauch dieses Oeles hat im Laufe der letzten Jahre sehr zugenommen, die Auffindung der Möglichkeit, feste Produkte aus diesem Material herzustellen, haben seinen Gebrauchswert noch vergrößert, und heute sehen wir in dem Holzöl, wenn auch nicht einen gefährlichen Konkurrenten des Leinöls, so doch ein ihm in seiner Verwendung ebenbürtiges Produkt. Wie wir aus sicherer Quelle wissen, ist das chinesische Holzöl in den ersten Jahren häufig bereits im Ausfuhrlande durch Zusatz von Fremdölen verfälscht worden, teilweise aus ökonomischen Gründen, teilweise um die Feststellung der Identität zu erschweren, um also die wahre Beschaffenheit dieses Materials im unklaren zu belassen. Womit eine solche Verfälschung stattfand, ist natürlich nicht mit Sicherheit festzustellen, einige Forscher nehmen an, daß besonders Oel aus den Kernen vegetabilischer Talgsamen hierzu verwendet wurde, andere glauben, daß Bohnenöl resp. Teeöl zum Verschneiden gebraucht wurden. Erst nachdem eine ganze Reihe von Untersuchungen über das Holzöl vorlag, war es möglich, sich über die wahre Beschaffenheit ein klares Bild zu machen, vor allen Dingen festzustellen, wie das Produkt in reinem Zustand sich verhält, wie die chemischen, wie die physikalischen Konstante sich repräsentieren.

Den Arbeiten von Hefter, Meister, Normann und anderen ist es zu danken, daß wir heute über dies Material besser orientiert sind. Wir können aus den Untersuchungen ersehen, daß das Material in seinen Eigenschaften sehr von Gewinnungs- und Lagerungsverhältnissen abhängig ist; daß die Auswahl der zum Pressen benutzten Nüsse, Temperatur und Zeitverhältnisse von Einfluß auf die Beschaffenheit des Oeles sind. In der Praxis waren bisher mancherlei Methoden in Gebrauch, um die Reinheit des Holzöles zu kontrollieren. Die Feststellung der Jodzahl, des spezifischen Gewichtes, das Glastafel-Trockenverfahren haben jedoch nicht das gewünschte sichere Resultat geliefert, die ermittelten Konstante erwiesen sich als zu sehr schwankend, um Zusätze selbst gröberer Art erkennen zu können. Vor noch nicht langer Zeit wurde die Erfahrung gemacht, daß das chinesische Holzöl einen weit größeren Brechungskoeffizienten besitzt wie die meisten der bekannten Oele. Diese Eigenschaft läßt sich sehr gut für die Erkennung der Reinheit verwenden. Merkwürdigerweise schwanken aber auch die in der Literatur angegebenen Brechungswerte nicht unerheblich. Sie liegen größtenteils um 1,503 bei 19 bis 20° C., nur eine ausländische Literaturangabe zeigt den Wert 1,5238.

Da wir uns häufig mit chinesischem Holzöl zu befassen haben, haben wir dem Material unsere ganze Aufmerksamkeit zugewendet, und unsere Erfahrungen in einer größeren Abhandlung in der Chemiker-Zeitung niedergelegt. Uns standen 27 Oele, vorzüglich Hanchow-Oele, zur Verfügung, die wir in der Weise analysierten, daß wir zuerst den üblichen Gang der Fettuntersuchung durchmachten, anschließend daran, den Brechungskoeffizienten ermittelt, und unsere Untersuchungen auf ein weiter unten zu beschreibendes Verfahren ausdehnten. Die von uns für den Brechungskoeffizienten ermittelten Werte lagen erheblich über 1,503. Bei 24 Proben, die wir auf Grund der Gesamtanalyse als rein ansprachen, fanden wir Werte von 1,5110 bis 1,5202 bei 20° C. Drei Proben nur zeigten Brechungskoeffizienten von 1,5050—1,5085, wurden jedoch infolge ihres sonstigen Verhaltens als unrein ausgeschaltet. Außerdem haben wir bei allen Proben in Untersuchungsverfahren angewendet, das seit neuester Zeit von New-York aus empfohlen wird, und sich unter dem Namen „Bason-Methode“ in der „Oil, Paint and Drug Reporter“ veröffentlicht findet. Der Wortlaut dieses Verfahrens ist folgender:

„In eine Glasröhre von $^3/_4$ cm Durchmesser und 4 cm Länge werden 10 ccm reines Holzöl gebracht, in eine andere Glasröhre bringt man das zu untersuchende Oel, in eine dritte Röhre dieselbe Menge reines Holzöl, dem man 5—10% eines Fremdöles zusetzt. Die drei Röhren werden in ein Oelbad, das eine Temperatur von ungefähr 288° C. hat, eingehängt. Sind die Gläser im Oelbade, soll die Temperatur 280-285° C. betragen, weil die Röhren eine geringe Abkühlung bewirken. Man hält das Oelbad genau 9 Minuten auf der vorgeschriebenen Temperatur, sodann werden die Gläser herausgenommen und die Untersuchungsprobe mit dem reinen Holzöl und dem Holzöl, das 5—10% Fremdöl versetzt ist, verglichen. Nachdem die Gläser aus dem Oelbade herausgenommen sind, wird der Inhalt eines jeden Röhrchens mit einem kleinen Spatel durchstochen. Reines Oel ergibt einen harten, klaren Schnitt und die Schnittfläche bildet eine glatte Linie, wenn der Spatel das Oel durchschnitten hat. Während ein Oel, das weniger als 5% Verunreinigungen hat, beständig weicher ist, und dessen Einschnitt rauh ausfällt, wird eine Verunreinigung mit 10% weich und dehnbar, und eine Verunreinigung über 10% in den meisten Fällen flüssig bleiben.“

Die Tatsache des Festwerdens von Holzöl beim Erhitzen ist schon seit einiger Zeit bekannt und bereits in Form einiger Patentansprüche verwertet. Die Möglichkeit, diese Eigenschaft zu einem Prüfungsverfahren zu verwerten, lag demnach sehr nahe und die Resultate unserer Nachprüfung bezeugten die Brauchbarkeit eines solchen Verfahrens. Bei der Prüfung obiger Oelproben nach der Basonschen Methode haben wir bei genauem Einhalten der gegebenen Vorschriften jedoch nicht in allen Fällen ein zufriedenstellendes Resultat erzielt. Beim Erhitzen auf 286° C. wurden selbst reine Holzöle nicht in allen Fällen so fest, daß sie den Anforderungen der Elastizität und Schneidbarkeit entsprachen. Wir haben die Erhitzungsdauer und die Intensität der Wärme darum weiter ausgedehnt und bei einem 12 minutenlangen Erwärmen auf 310° befriedigenoe Resultate erzielt. Die bereits oben erwähnten drei Oelproben mit auffallend niedrigem Brechungskoeffizient, die, nebenbei gesagt, auch eine tiefere Jodzahl zeigten, wurden selbst bei höherem Erhitzen nicht fest, ebenso ergab die Methode bei selbstbereiteten Mischungen von Holzöl mit Bohnenöl und Teeöl negative Resultate. Die Basonsche Methode läßt sich also in etwas modifizierter Form für die Erkennung reiner Holzöle sehr gut verwerten, ist auch für die Fabrikpraxis gut zu gebrauchen, da sie keine geschulte Kraft erfordert und nur einfache Apparate benötigt.

Theoretisch ließe sich das Verfahren noch weiter ausdehnen, wenn es möglich wäre, dem festen Polymerisationsprodukt event. vorhandene Fremdöle mit Hilfe eines Extraktionsmittels zu entziehen. Wie bekannt, ist das feste Holzöl gegen die bekannten Fettlösungsmittel indifferent. Praktisch ist dieses Ziel, soweit uns bekannt, nicht erreichbar, weil die Gegenwart auch kleiner Mengen von Fremdölen die Polymerisation hindert. Sollte der Ausfall des Basonschen Verfahrens zweifelhaft sein, so empfehlen wir, den Brechungskoeffizienten festzustellen.

Betreffs der sonstigen Untersuchungsbefunde stimmen unsere Resultate mit den in der Literatur angegebenen ziemlich überein. Die Jodzahlen zeigen Schwankungen von 156—171. Zu ihrer Ausführung bedient man sich des Verfahrens nach Hübl, indem 0,1 bis 0,14 Gramm des Oeles in 10 ccm Chloroform gelöst mit 30 ccm der gemischten Lösung 18 Stunden an einem dunklen Orte aufbewahrt werden. -er.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

38 h. 259 075. Verfahren zur künstlichen Verfärbung von Werkhölzern für die Kunsttischlerei. — Deutsche Werkstätten für Handwerkskunst G. m. b. H., Hellerau b. Dresden. — 2. IV. 11.

39 a. 259 124. Maschine zum Waschen von Kautschuk. — Max Fränkel & Runge, Spandau. — 10. III. 11.

22 i. S. 35073. Dickflüssige Appretur-Lösung aus indischem Tragant. — E. Siefert-Schwab in Neunkirchen. — 23. XI. 11.

29 b. M. 47935. Verfahren zur Herstellung viskoser Zelluloselösungen aus Zellulose, Zelluloseersatz o. dgl. und einer Kupfersalzlösung. — Oskar Müller, Köln. — 23. V. 12.

29 b. P. 26087. Verfahren zum Aufbereiten von Textilfasern. — del Prato in Neapel. — 6. XII. 10.

39 a. R. 36273. Verfahren zur Herstellung von an der Oberfläche glatten und glänzenden Zelluloidröhren. — Rheinische Gummi- und Zelluloid-Fabrik, Mannheim-Neckarau. — 10. IX. 12.

12 o. F. 34142. Erythren. — Farbenfabriken Bayer in Elberfeld. — 20. III. 12.

12 o. W. 38008. Darstellung von Zelluloseestern. — Dr. Alfred Wohl in Danzig. — 31. VIII. 11.

39 b. B. 67557. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. — C. Böhringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. — 28. V. 12

39 b. B. 68287. Verfahren zum Vulkanisieren von Gegenständen aus Kautschuk oder dgl. — Dr. Gustav Bernstein, Wilna. — 26. VII. 12.

39 b. C. 21665. Verfahren zur Herstellung einer auf Kunstleder, Kunstgummi, Dichtungsmaterial und dgl. verarbeitbaren plastischen Masse. — John Stuart Campbell, London. — 1. III. 12.

39 b. G. 37046. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk aus synthetischen Isopren. — Court Karl Friedrich Leo Groß, Christiania (Norw.) — 5. VII. 12.

22 h. C. 22431. Herstellung hart, elastisch und glänzend auftrocknender Lacke aus Holzöl. (Zus. z. Pat. 257601.) — S. H. Cohn in Neukölln. — 5. X. 12.

12 o. B. 66211. Harzartige Produkte. — Badische Anilinfabrik in Ludwigshafen. — 12. II. 12.

12 o. F. 34593. F. 34679. F. 34861. Erythren. — Farbenfabriken Bayer in Elberfeld. — 6. VI. 12. 24. VI. 12 und 25. VII. 12.

12 o. B. 67602. Isopentene. — Badische Anilinfabrik in Ludwigshafen. — 31. V. 12.

39 b. B. 66426. Verfahren zur Herstellung formbarer Massen aus geschmolzenen Kautschukabfällen. — The Bourne Rubber Company Limited, London. — 28. II. 12.

39 b. L. 33557. Verfahren zur Herstellung eines für die Verarbeitung auf plastische Massen besonders geeigneten Kaseins. — François Lebreil, Villeurbanne (Rhône) und Raoul Desgeorge, Lyon. — 15. XII. 11.

12 o. K. 48162. Darstellung von Azidylzellulose. — Knoll & Co. in Ludwigshafen, — 8. VI. 11.

12 o. W. 38008. Darstellung von Zelluloseestern. — Dr. Alfred Wohl in Danzig. — 31. VIII. 11.

12 o. K. 53797. Essigester des Amylalkohols. — Dr. F. Kaufler in Brückl. — 28. I. 13.

38 g. I. 14804. Herstellung von Korkspanplatten aus flachen Korkspänen. — Industrie-Ges. m. b. H. in Wiesbaden. — 29. VI. 12.

Erteilungen:

8 h. 259429. Mechanisch betriebene Durchziehvorrichtung für das Unterlaggewebe mit darauf mustergemäß aufgetragener loser Linoleumdeckmasse an Inlaidlinoleumpressen; Zus. z. Pat. 258787. — Bremer Linoleumwerke Delmenhorst, Delmenhorst. — 29. X. 11.

8 h. 259557. Verfahren zur Herstellung von Inlaidlinoleum, bei welchem die Musterteile auf einer Platte zum Muster zusammengelegt und mittels einer Nadelplatte aufgenommen und auf die Jute abgelegt werden. — Bremer Linoleumwerke Delmenhorst, Delmenhorst. — 27. VII. 09.

29 b. 259248. Verfahren zur Herstellung von zur Kunstseide-, Tüll- und Filmserzeugung und zu plastischen Massen geeigneten Pseudolösungen von Zellulose oder ihr nahestehenden Derivaten. — Dr. Ernest Berl, Brüssel. — 11. VI. 12.

39 b. 259253. Verfahren zur Abscheidung des Kautschuks, der Guttapercha oder Balata u. dgl. aus den diese Gummiarten führenden Milchsäften. — Dr. Heinrich Colloseus, Berlin. — 19. IX. 12.

40 a. 259281. Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Cuprikarbonat-Ammoniak unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des Ammoniaks. — Paul Schmidt & Desgraz G. m. b. H., Hannover. — 1. V. 12.

38 h. 259665. Verfahren zur Verbesserung der antiseptischen, insektiziden und fungiziden Wirkung von Teerölen, die vorzugsweise zur Konservierung von Holz dienen sollen. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M. — 27. IX. 11.

39 a. 259720. Kesselpresse, besonders zum Vulkanisieren von Gummi. — Paul Beer, Berlin-Schöneberg. 2. II. 11.

39 a. 269721. Verfahren zum Abscheiden von Kautschuk aus Kautschukmilch. — Fa. Wilhelm Pahl, Dortmund. — 28. VI. 11.

39 b. 259666. Verfahren zur Herstellung einer Grundmasse für Tafeln aus Kunstleder. — Hide-Ite Leather Company, eingetragene Genossenschaft, Brockton, Mass., V. St. A. — 21. VI. 12.

39 b. 259722. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz brauchbaren Produkts; Zus. z. Pat. 250920. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln u. Elberfeld. — 26. V. 12.

39 b. 269787. Verfahren zur Herstellung eines Hartgummiersatzes. — Rudolf Reinecke, Frankfurt a. M., und Metall- und Isolier-Werke G. m. b. H. Meiningen, Meiningen. — 27. I. 12.

39 b. 259840. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen; Zus. z. Pat. 246443. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 29. VI. 12. — Priorität aus der Anmeldung in Oesterreich vom 18. VII. 11 anerkannt.

30 a. 260196. Vulkanisierpresse mit mehreren übereinander angeordneten Zwischenplatten. — St. A. Olier & Co. in Clermont-Ferrand. — 3. IX. 11.

Die Tätigkeit des deutschen Patentamts im Jahre 1912 unter besonderer Berücksichtigung der Klassen 39 (Horn und plastische Massen) und 38 (Holzbearbeitung und -konservierung).

Die vergleichende Statistik des Kaiserlichen Patentamts für das Jahr 1912 im Märzheft (1913) des Blattes für Patent-, Muster- und Zeichenwesen gewährt einen interessanten Einblick in die Tätigkeit des deutschen Patentamts im verflossenen Jahre.

Im Jahre 1912 gingen 45815 Patentanmeldungen bei dieser Behörde ein und wurden 13080 Patente erteilt.

Von den Klassen 39 (Horn, Elfenbein und andere Schnitzstoffe [außer Holz], Kautschuk, Guttapercha und andere plastische Massen) und 39 (Holzbearbeitung und Holzkonservierung) dürften die folgenden, genannter Statistik entnommenen Zahlen für den Leserkreis unserer Zeitschrift von besonderem Interesse sein.

Kl.	Zahl der Anmeldungen 1912	Zahl der erteilten Patente 1912
39	264	76
38	354	58

Am Jahresschluß waren Patente in Kraft geblieben Kl. 39: 262, in Kl. 38: 302.

Zu erledigen waren Patentanmeldungen 1912 in Kl. 39: 591, in Kl. 38: 680, davon wurden erledigt durch Patenterteilung in Kl. 39: 75 und in Kl. 38: 48.

Beschwerden gingen ein 1912 in Kl. 39: 67 und in Kl. 38: 48.

Kl.	Zahl der Einsprüche	Zahl der Anmeldungen, in denen Einspruch erhoben wurde	Versagungen des Patents	Beschränkungen d. Patentanspruchs
			infolge Einspruchs	
39	53	33	13	1
38	29	17	5	—

Gebrauchmuster wurden 1912 angemeldet und eingetragen:

in Kl. 39	62	36
in Kl. 38	549	447

Warenzeichen wurden 1912 angemeldet und eingetragen:

in Kl. 21: Holz-, Kork-, Horn-, Schildpatt-, Elfenbein-, Meerschaum-, Zelluloid- und ähnliche Waren, Drechsler- und Schnitzwaren	75	43
in Kl. 18: Gummi-, Kautschuk- und Guttaperchawaren, auch Rohstoffe	201	106
in Kl. 7: Dichtungs- und Packungsmaterialien, Wärmeschutz- und Isoliermittel, Asbestfabrikate, Putzwolle	93	52
in Kl. 13: Firnisse Lacke, Harze, Klebstoffe, Wichse, Bohnermasse u. dgl.	665	353

K.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Mai 1913	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	3. Jahrgang Nr. 10

Zur Unterscheidung echter und imitierter Makobaumwolle.

Von Prof. Dr. Alois Herzog.

(Mit 3 Originalmikrophotogrammen.)

Die ägyptischen Baumwollen zählen dank ihren vorzüglichen technischen Eigenschaften zu den begehrtesten Baumwollsorten des Welthandels. Für die deutsche und österreichische Textilindustrie kommt hauptsächlich die von dem französischen Ingenieur Jumel in den 20er Jahren des vorigen Jahrhunderts in Aegypten eingeführte Jumel- oder Makobaumwolle in Frage. Ihr großer Wert liegt sowohl in der leichten Mercerisierbarkeit als auch in der allgemeinen Beliebtheit, deren sich aus Makobaumwolle hergestellte Fabrikate im großen Publikum zu erfreuen haben.

Die Makobaumwolle ist zwar nicht sehr rein und auch nicht besonders gleichmäßig in der Farbe, aber fein und langstapelig, so daß sie sich zur Herstellung von feinen Gespinsten und Web- und Wirkwaren ganz besonders gut eignet. Nach den Untersuchungen J. v. Wiesners[1]) mißt das Einzelhaar durchschnittlich 3,89 cm in der Länge und 25,2 μ in der Breite. Letztere Angabe bezieht sich auf die durchschnittlich breiteste Stelle des Haares. Die Farbe ist teils weiß, mit einem Stich ins Rötlichgelbe, teils gelblich.

Wie Skobel[2]) angibt, betrug die Weltproduktion an Baumwolle im Jahre 1907 3 750 000 Tonnen; davon entfielen 312 000 Tonnen (= 8,3%) auf Aegypten. Trotz der großen Nachfrage nach ägyptischer Baumwolle sind die Aussichten für eine wesentliche Ausdehnung des Baumwollgebietes in Aegypten wenig günstig, da man wegen der erforderlichen Bewässerung an die Nähe des Nils gebunden ist.[3])

Unter solchen Umständen ist es nicht zu verwundern, daß vielfach das Verlangen hervortritt, auch anderen Baumwollmarken von zumeist erheblich geringerer Qualität das Aussehen der echten Mako zu verleihen. Insbesondere werden zu diesem Zweck mittelgute nordamerikanische Baumwollen, daneben aber auch geringwertige indische Sorten, verwendet, denen durch künstliche Färbung oder durch Dämpfen unter höherem Druck der Farbenton der echten Mako gegeben wird. Für die Farbengebung kommen nach Dr. E. G.[1]) und F. Erban[2]) hauptsächlich direktziehende und Schwefelfarbstoffe in Frage, daneben aber auch Eisensalze.

Da nun die ursprünglichen Eigenschaften der Baumwolle beim Färben oder Dämpfen keine Veränderung, zum mindesten keine Verbesserung erfahren, ist es in vielen Fällen von praktischer Wichtigkeit festzustellen, ob echte Mako oder eine Nachahmung vorliegt. Der chemische Nachweis künstlicher Färbungen verursacht nach Dr. E. G. und F. Erban keine nennenswerten Schwierigkeiten; ebenso ist es leicht zu entscheiden, ob eine durch Eisensalze hervorgerufene Bräunung vorliegt. Weit schwieriger gestaltet sich die Untersuchung, wenn die Färbung durch längeres Dämpfen unter höherem Druck hervorgerufen ist. F. Erban, dem wir diesbezügliche Untersuchungen verdanken, bedient sich zum Nachweis gedämpfter Baumwolle verdünnter Salpetersäure.

Wie E G. am Schlusse seiner oben genannten Arbeit angibt, dürfte der Nachweis von echter und imitierter Makobaumwolle auch auf mikroskopischem Wege durchführbar sein. Er sagt wörtlich: „Man könnte gegebenenfalls auch die Mikroskopie, bezw. Mikrophotographie zu Hilfe nehmen, indem man die Gleichmäßigkeit der Windungen und die Dicke, bezw. Breite der Fasern ermittelt. Doch gehört dazu große Erfahrung und ein besonders eingerichtetes Laboratorium, so daß wir von diesen selten in Betracht kommenden Untersuchungen hier absehen können." Angeregt durch diese Bemerkungen habe ich versucht, an meine vor kurzem durchgeführten Untersuchungen über die Mikrostrukturen der Baumwollen des Handels[3]) anzuknüpfen und die Feststellung der Makobaumwolle auf mikroskopischem Wege vorzunehmen. Ich ging hierbei von der Voraussetzung aus, daß ein Mikroskop im analytischen Laboratorium des Textilchemikers ebenso Daseinsberechtigung habe wie eine chemische Wage oder ein Kolorimeter. Allerdings kann nicht oft genug betont werden, daß

[1]) J. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 1902, 2. Aufl.
[2]) Skobel, Geographisches Handbuch. 1910, 5. Aufl.
[3]) XII. Bericht des Kolonialwirtschaftlichen Komitees 1910.

[1]) Elsässisches Textilblatt. 1912, Nr. 12.
[2]) Monatsschr. f. Text.-Ind. 1911, Nr. 9 und Oest.-ung. Zeitg. f. Wirker u. Stricker. 1912, Nr. 9.
[3]) Kunststoffe.



eine erfolgreiche Betätigung auf mikroskopischem Gebiete nur dann zu erhoffen ist, wenn der Untersuchende erst nach entsprechender theoretischer und praktischer Vorschulung an die Lösung spezieller textiltechnischer Fragen herantritt.[1]) Ob der Durchschnittstextilchemiker von heute über derartige Vorkenntnisse auf mikroskopischem Gebiete verfügt, ist allerdings sehr zu bezweifeln. Ungeachtet dessen liegt es im Interesse der Sache, daß auch die mikroskopische Seite der Untersuchungstechnik, soferne sie nur zum Ziele führt, Berücksichtigung finde und dementsprechend eine weitere Ausbildung erfahre.

Wie ich bei früheren Untersuchungen verschiedenster Baumwollmarken des Handels nachgewiesen habe, ist die Hauptmenge der natürlichen Farbstoffe im Innern der Haare, und zwar in den daselbst vorkommenden Eiweißresten aufgespeichert. Ein geringer Teil der Färbung ist auf Rechnung der Cuticula und der Zellwandung zu setzen. Eine Ausnahme hiervon machen nur die Nankingwolle und einige technisch belanglose Baumwollen, bei denen der Farbstoff auch in der Zellwandung, namentlich in den dem Zellkanal benachbarten Teilen in größeren Mengen zu finden ist. Chemische Bestimmungen des Stickstoffgehaltes bestätigten, daß die natürliche Färbung der Haare mit dem Eiweißgehalt in innigem Zusammenhange steht. Das bezügliche Zahlenmaterial ist in der Originalarbeit einzusehen.

Da nun die Makobaumwolle viel Eiweiß von gelbbräunlicher oder rotstichiger Färbung besitzt, läuft ihr analytischer Nachweis im wesentlichen darauf hinaus, die gefärbten Eiweißteilchen des Faserinnern möglichst einfach und deutlich sichtbar zu machen. Nach vielfachen Versuchen mit verschiedenen, teils chemisch, teils physikalisch wirkenden Aufhellungsflüssigkeiten bin ich zur Ueberzeugung gelangt, daß sich im vorliegenden Falle die von Molisch[2]) zum Nachweis von Fetten angegebene Präparationsflüssigkeit am meisten empfiehlt. Die Herstellung derselben erfolgt durch Mischen von gleichen Volumteilen wässeriger konzentrierter Kalilauge und konzentrierten Ammoniaks. Das mikroskopische Präparat wird nun zweckmäßig in folgender Weise hergestellt: Von dem zu prüfenden Gespinst wird ein ganz kurzes Fadenstück abgeschnitten und dieses auf einem Objektträger in einem Tropfen Kalilauge-Ammoniak mit Nadeln gut verteilt (Fig. 1). Sodann wird ein Deckgläschen aufgesetzt und die an den Rändern vortretende überschüssige Flüssigkeit mit Filterpapier weggenommen. Bei der nun folgenden mikroskopischen Durchmusterung des Präparates treten die im Innern der Haare befindlichen braunen Eiweißteilchen sehr klar in Erscheinung. Die Beobachtung wird durch die beim Präparieren gleichzeitig stattfindende Mercerisation wesentlich unterstützt, denn die störenden Rauhigkeiten der Faseroberfläche verschwinden, wohingegen die Zellwandung ein glasig durchsichtiges Aussehen annimmt. Bei der Prüfung des Präparates ist ein Abbescher Beleuchtungsapparat, der an besseren Mikroskopstativen ohnehin immer angebracht ist, dringend erforderlich, da es in erster Linie auf die Betrachtung des sogenannten Abbeschen Farbenbildes ankommt. Bei dieser Art der Untersuchung im vollen Beleuchtungskegel verschwinden die Umrisse und Strukturen der Fasern nahezu vollständig und nur die gefärbten Anteile des Präparates treten außerordentlich klar hervor. Mit Leichtigkeit läßt sich hierbei jede Spur des im Faserinnern faden- oder plattenförmig abgesonderten braunen Eiweißes wahrnehmen, während die Kutikular- und Wandteile nahezu unsichtbar bleiben. Selbstverständlich zeigen, wie schon J. v. Wiesner in den „Rohstoffen" angibt, nicht sämtliche Haare eine auffallende Färbung, außerdem sind bei ein und demselben Haare häufig mannigfache Unterbrechungen in der Färbung wahrzunehmen.

Bei künstlich gefärbten oder gedämpften Baumwollen anderer Herkunft ist von einer derartigen sehr charakteristischen Lokalisation der Färbung niemals die Rede. Die Verteilung der Färbung ist hier gleichmäßig diffus und infolge der geringen Intensität unter dem Mikroskop nur sehr schwer wahrzunehmen.

Nach dem über die natürliche Färbung und den Eiweißgehalt der Makobaumwolle Gesagten zeigen natürlich auch Baumwollen anderer Herkunft, soferne sie durch starke natürliche Färbung ausgezeichnet sind, das für die Makosorte angegebene Verhalten. Eine Verwechslung ist jedoch ziemlich ausgeschlossen, da es sich bei Imitaten stets um gröbere Marken handelt, deren Feststellung auf mikroskopischem und makroskopischem Wege keinen nennenswerten Schwierigkeiten unterliegt (Messung der Haarlänge und Haarbreite). Außerdem gestattet die oben empfohlene Präparationsflüssigkeit auch insoferne eine bequeme Unterscheidung, als die gröberen Baumwoll-

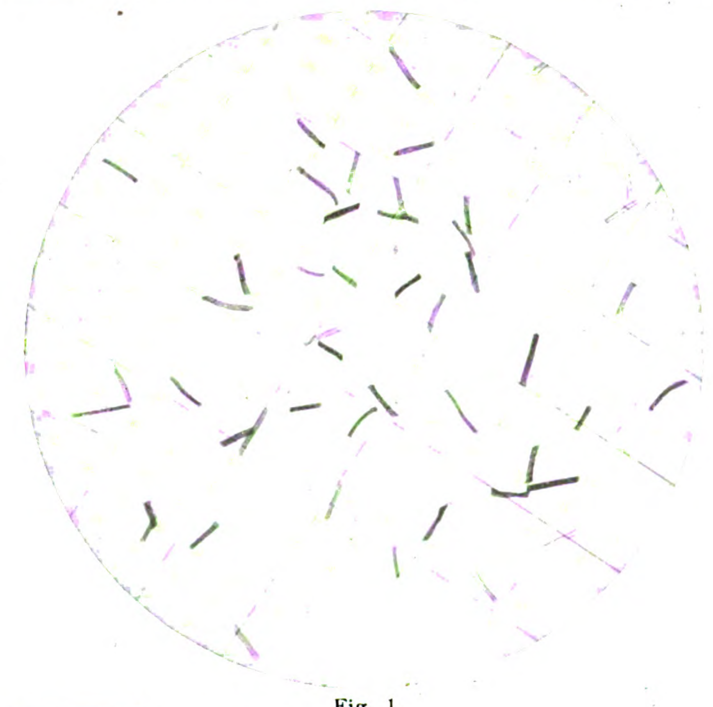


Fig. 1.

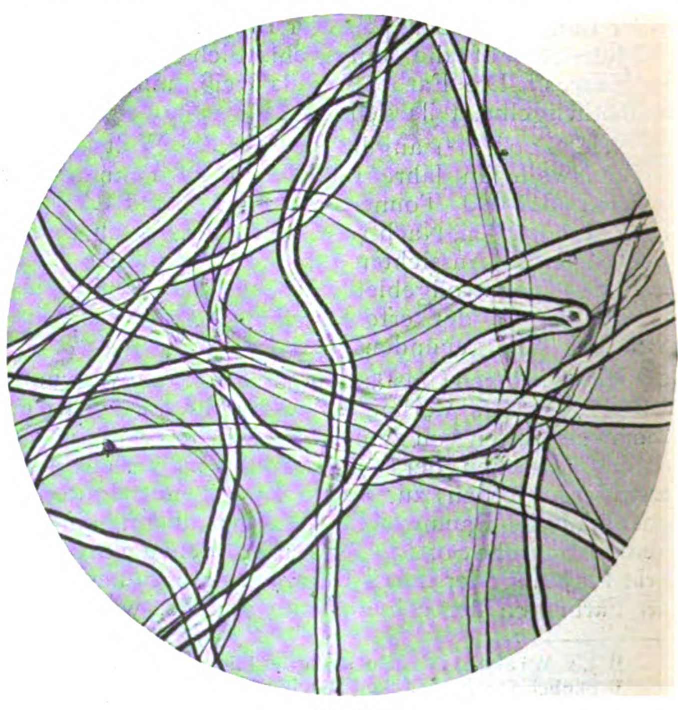


Fig. 2.

[1]) Vergl. auch: Mikrokosmos. 1912.

[2]) Molisch, Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel. Jena, 1891.

sorten durch eine erheblich geringere Mercerisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Während nämlich bei der Makobaumwolle die reifen Haare eine nahezu vollkommen walzenförmige Gestalt annehmen (Fig. 2), ist das bei den anderen zur Imitation herangezogenen Handelsmarken nur in einem beschränkten Maße der Fall, so daß der ursprünglich bandartige Charakter der Haare immer noch in genügendem Grade erhalten bleibt (Fig. 3). Wie ich in einer folgenden Arbeit noch beweisen werde, gibt die Menge der unter dem Mikroskop gezählten vollkommen mercerisierten Fasern auch einen sehr guten Anhaltspunkt für die allgemeine Beurteilung der Qualität der Baumwolle.

Die im folgenden gegebene analytische Bestimmungstabelle, die vielleicht dem Anfänger erwünscht sein dürfte, berücksichtigt sowohl die mikroskopische als auch die chemische Seite der Untersuchung von Makobaumwolle und deren Imitation.

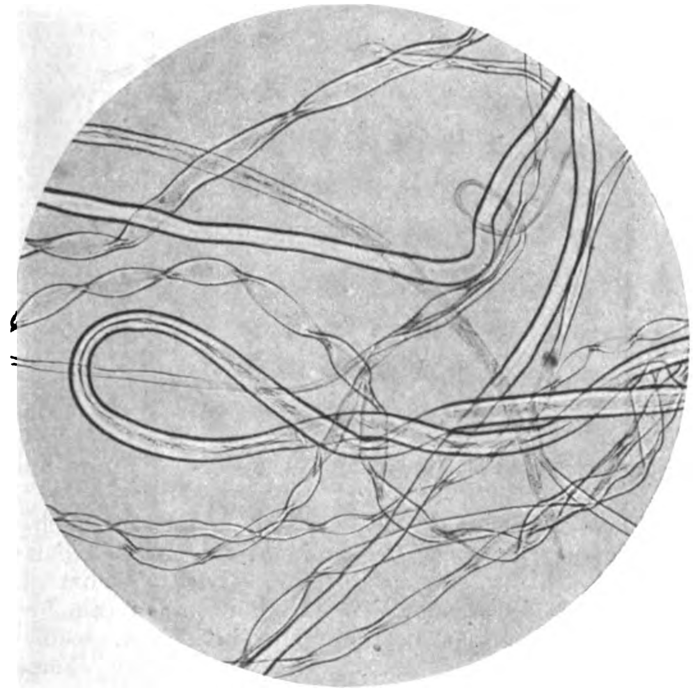


Fig. 3.

Analytischer Bestimmungsschlüssel für echte Mako und makoartig gefärbte Baumwollen verschiedener Herkunft.

1. a) Ein großer Teil der Fasern zeigt bei der mikroskopischen Untersuchung in Kalilauge-Ammoniak auffallend viel gelbbraun gefärbte Inhaltsbestandteile. Die unbeschädigten Einzelfasern messen etwa 3,9 mm in der Länge und 25 μ in der Breite. Große Gleichmäßigkeit in der Haarbreite! Die meisten Fasern zeigen in Kalilauge-Ammoniak typische Mercerisationsformen (walzenförmige Gestalt), siehe 2; b) nur vereinzelt finden sich Fasern, die bei der in 1a angegebenen Behandlung gefärbt erscheinen (in der Regel nur die Basalteile der Haare). Fasern erheblich kürzer und viel ungleichmäßiger in der Breite, Mercerisationseffekt viel geringer wie bei 1a, siehe 3.

2. a) Vorübergehendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure ändert die Farbe der Fasern von bräunlich in rein gelbstichiges Crème, echte Makobaumwolle; b) bei gleicher Behandlung entstehen viel sattere Chamoistöne, gedämpfte Mako.

3. a) Mit verdünnter Salzsäure und gelbem Blutlaugensalz deutliche Eisenreaktion, Eisenchamoisfärbung; b) keine Eisenreaktion, siehe 4.

4. a) Beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure entwickeln sich geringe Mengen Schwefelwasserstoff (mit Bleiazetatpapier zu prüfen!), Schwefelfarbstoffe; b) keine Schwefelwasserstoffentwicklung; die Fasern werden nur entfärbt oder zum mindesten wesentlich heller, siehe 5.

5. a) Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt mehr oder weniger bunte Färbungen der Fasern (auf einer weißen Porzellanplatte zu prüfen!), direktziehende Farbstoffe (Benzidin-, Diamin-, Dianil- u. a. Farbstoffe); b) keine auffallenden Farbenänderungen, siehe 6.

6. Vorübergehendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure ändert die Farbe der Fasern in ziemlich satte Chamoistöne, gedämpfte Baumwollen verschiedener Herkunft.

Morphologie einiger Textilfasern bei ihrer trockenen Destillation.

Von Prof. Dr. Ernst Beutel.

Wenn auch die Unterscheidung pflanzlicher und tierischer Fasern unter gewöhnlichen Umständen keine Schwierigkeiten bietet, so können doch Fälle eintreten, in denen eine besonders scharfe Charakterisierung derselben erwünscht erscheint. So hat man beispielsweise die Anwendung des Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskopes, sowie die Photographie im ultravioletten Lichte[1]) in jenen Fällen empfohlen, in denen es sich um sehr kleine Mengen des zu untersuchenden Materiales, um staubförmige Proben, forensische Untersuchungen etc. handelt. Da die zu diesen Methoden erforderliche Apparatur recht kostspielig ist, schien es dem Verfasser nicht überflüssig ein Verfahren zu suchen, das schon bei der schwachen Vergrößerung eines wohlfeilen Mikroskopes eine Unterscheidung pflanzlicher und tierischer Fasern auch dann zuläßt, wenn diese in sehr geringer Menge oder in staubförmigen Gemischen vorliegen. Anderseits erschien es auch vom rein wissenschaftlichen Standpunkte interessant, unsere Kenntnisse des Verhaltens der Textilfasern nach einer Richtung hin zu ergänzen, die von der Forschung (soweit mir die mir zugängliche Literatur hierüber Aufschluß gab) bisher noch nicht eingeschlagen wurde und die Morphologie einiger dem trockenen Destillationsprozeß unterworfener Fasern zu studieren. Hiebei zeigte es sich, daß die derart behandelten, tierischen und pflanzlichen Faserstoffe auffallende Unterscheidungsmerkmale aufweisen, die bereits bei einer schwachen Vergrößerung in unverkennbarer Weise zum Ausdrucke kommen. Auch zur leichten Unterscheidung von Seide und Wolle, beschwerter von unbeschwerter Seide und echter Seide von Kunstseide könnte das Verfahren vielleicht mit Vorteil herangezogen werden.

Die trockene Mikrodestillation der Textilfasern wird am besten in folgender Weise vorgenommen: Man legt die zu untersuchenden Fasern zwischen zwei Deckgläschen aus Quarzglas, klemmt diese in eine Druckpinzette und nähert ihren Rand an irgend einer Stelle einem kleinen (ungefähr 1 cm hohen) Spiritus- oder Gasflämmchen (Mikrobrenner). Die Quarzgläschen, die zu den meisten Versuchen dienten, hatten eine Stärke von 0,5 mm und einen Durchmesser von 10 mm. Da sie gegen Temperaturwechsel außerordentlich widerstandsfähig sind und sich durch große Härte

[1]) A. Köhler, Verhandl. d. Ges. Deutsch Ntf. u. Aerzte 1904. II. 1. Hälfte 29—33.

auszeichnen, sind sie nahezu unverwüstlich. Statt der Quarzgläschen können aber auch Deckgläschen aus gewöhnlichem Glase verwendet werden. Der Verfasser bediente sich solcher von der Firma C. Reichert (Wien), die eine Stärke von 0,2 mm und 18 mm Durchmesser hatten. Nach kurzer Uebung gelingt es, die Gläschen vom Rande aus so zu erhitzen, daß sie nicht springen. Die erhitzten Stellen verschmelzen dabei und die Gläschen halten das Präparat auch ohne Pinzette fest. Allerdings erfordert jedes neue Präparat zwei neue Gläschen, da sich die einmal benützten kaum ein zweitesmal verwenden lassen, ein Umstand, der jedoch bei ihrem niederen Preis keine Rolle spielen dürfte. Das Verschmelzen der Gläschen ist sogar in vielen Fällen als ein Vorteil anzusehen, da sich hiedurch das Präparat beim Auflegen auf den Objektträger nicht verschieben kann. Mit Hilfe der Kapillaritätswirkung des engen Zwischenraumes zwischen den Glasflächen gelingt es leicht, Wasser oder Reagenzien anzusaugen, die Vermeidung von Luftblasen ist hiebei allerdings manchmal recht schwierig. Bei der in den meisten Fällen ausreichenden geringen Vergrößerung ist übrigens das Einbetten in Wasser gar nicht notwendig. Die beigegebenen Photographien wurden von Präparaten genommen, die zwischen gewöhnlichen Deckgläschen hergestellt wurden, ohne daß nach dem Erhitzen eine Einführung von Wasser erfolgte. Die Erhitzung selbst wurde so vorgenommen, daß nur ein Teil der Faser zur trockenen Destillation gelangte, während der Rest die unveränderte, natürliche Struktur zeigte. Auf diese Weise können am fertigen Präparat alle Stadien der Veränderung beobachtet werden. Zum Studium der Bewegungserscheinungen diente dem Verfasser ein Erhitzungsmikroskop von Voigt & Hochgesang.

Die hauptsächlichsten, bei der trockenen Destillation auftauchenden Unterschiede zwischen tierischen und pflanzlichen Fasern bestehen in folgenden Punkten: 1. Die tierischen Fasern erweichen beim Erhitzen und schmelzen, während die pflanzlichen starr bleiben. 2. Die tierischen Fasern vergrößern ihren Durchmesser bedeutend, während die pflanzlichen ihn verringern. 3. In den tierischen Fasern kommt es durch die bei der trockenen Destillation auftretende Gasentwicklung sowie durch die Ausdehnung der Lufträume zu äußerst charakteristischen Blasenbildungen in dem zähflüssig gewordenen Stoffe, die bei der Erhitzung pflanzlicher Fasern nicht auftreten. 4. Tierische Fasern verschmelzen an den Kreuzungsstellen und bilden daselbst blasig aufgetriebene Massen, während die Kreuzungsstellen pflanzlicher Fasern scharf bleiben. 5. Die tierischen Fasern liefern einen Koks, der am Deckgläschen festhaftet, während der Koks der Pflanzenfasern sich leicht entfernen läßt.

Zur Erläuterung der Unterschiede mögen die beigegebenen Mikrophotographien dienen, die, um die Vergleichung zu erleichtern, alle bei derselben Vergrößerung (ungef. 40fach) aufgenommen wurden.[1]) Natürlicherweise war es unmöglich, durch einzelne Bilder alle Erscheinungen vorzuführen, weshalb die folgenden Beschreibungen des Destillationsvorganges ergänzend eingreifen müssen.

Bild 1 zeigt eine südamerikanische Cheviotwolle. In der unteren Hälfte sieht man die unveränderten Wollfasern, in der oberen die durch die trockene Destillation hervorgerufenen Veränderungen. Am Präparat erscheinen die Fasern zunächst hellgoldgelb gefärbt. Die Färbung nimmt langsam an Tiefe zu und geht nach und nach in ein lebhaftes Braun über, wobei die Schuppen sehr deutlich in die Erscheinung treten. Später füllt sich die Faser unter gleichzeitiger Vergrößerung ihres Durchmessers mit zahlreichen kleinen Gasbläschen, die sich nach und nach zu großen Blasen vereinigen, welche die Faser immer stärker auftreiben. Die einzelnen Gasblasen sind voneinander durch klar durchscheinende, goldbraun gefärbte, krummflächige Wände getrennt und die Faser erscheint wie aus zahlreichen Zellen zusammengesetzt. Später tritt ein braun gefärbtes Destillat aus, das die stark gequollene Faser, von der die Schuppenschichte längst völlig verschwunden ist, zum Teile umgibt. Bei der weiteren Erhitzung verkokt

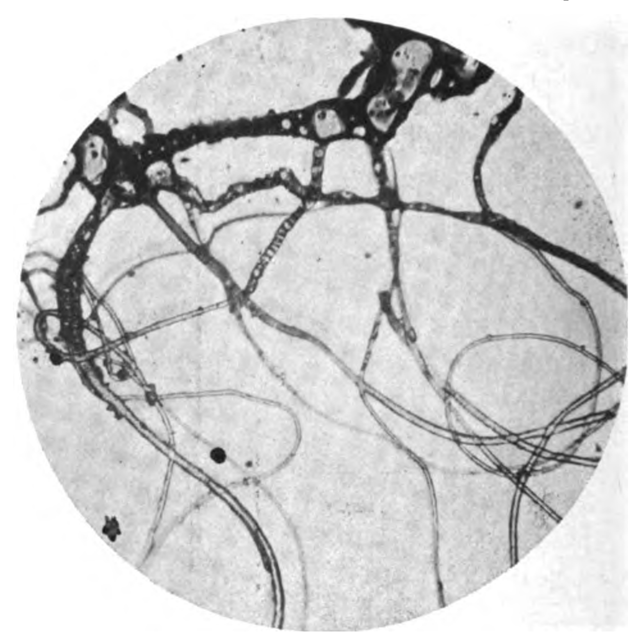


Bild 1. Südamerikanische Cheviotwolle.

zunächst dieses Destillat, später gelangen auch die Wände der Blasen zur Verkokung, schließlich erhält der Koks Risse, löst sich in einzelne, scharf begrenzte Teilchen auf und verascht bei heftigem Glühen (am besten zwischen Quarzgläschen), indem ein feines, weiß gefärbtes Aschenskelett, das noch immer die charakteristische Form der ursprünglichen Gasblasen aufweist, zurückbleibt. (Das Endstadium konnte nicht mehr auf das Bild gebracht werden.)[1]) Wo sich zwei oder meh-

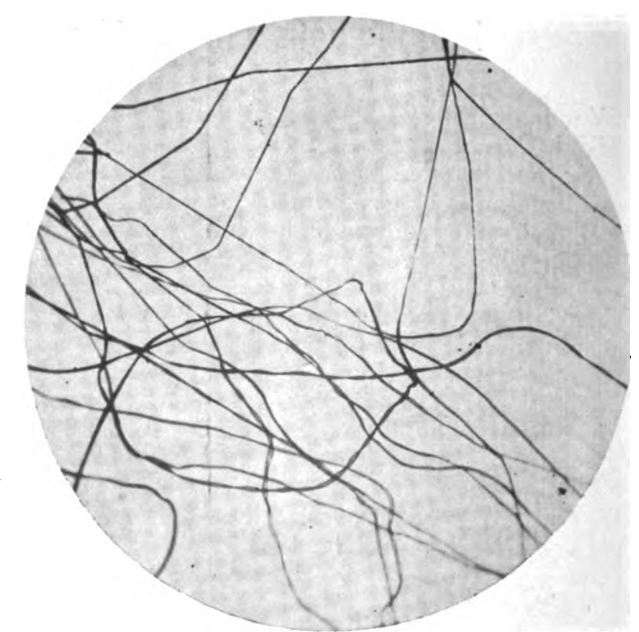


Bild 2. Amerikanische Baumwolle.

[1]) Die Bilder wurden bei der Reproduktion etwas verkleinert.

[1]) Die Temperatur zur Zeit des Eintrittes der einzelnen Phasen könnte mit dem mikroskopischen Erhitzungsapparat von R. Fueß, der dem Verfasser leider nicht zur Verfügung stand, gemessen werden. Hiebei würden sich möglicherweise weitere kennzeichnende Unterschiede zwischen verschiedenen Fasern ergeben.

rere Fasern kreuzen, kommt es zu einer lebhaften Verschmelzung, zur Bildung großer Gasblasen und blasig aufgetriebener anfänglich durchscheinender, später undurchsichtiger, braun bis schwarz gefärbter Massen.

Bild 2 zeigt eine amerikanische Baumwolle. In den unteren Partien erblickt man das unveränderte Band, die obere Hälfte enthält bereits verkokte Fasern. Bei stärkerer Vergrößerung sieht man beim Braunwerden des Bandes die Struktur seiner Oberfläche zunächst deutlich hervortreten. Später wird die Faser allmählich immer dünner, die ursprüngliche Struktur verschwindet, die korkzieherartige Windung bleibt jedoch bis zur vollständigen Verkokung erhalten und an den Konturen scharf sichtbar. Die ursprünglich unregelmäßig gewellten Fasern suchen sich bei der Erhitzung gerade zu strecken und erscheinen öfters als nahezu gerade Linien. Beim Glühen zerbrechen die verkokten Fasern in einzelne Teile und hinterlassen eine äußerst zarte, weiße Aschenspur. Während des ganzen Prozesses kommt es nirgends zu einer Blasenbildung und die Kreuzungsstellen der Fasern bleiben vollkommen scharf.

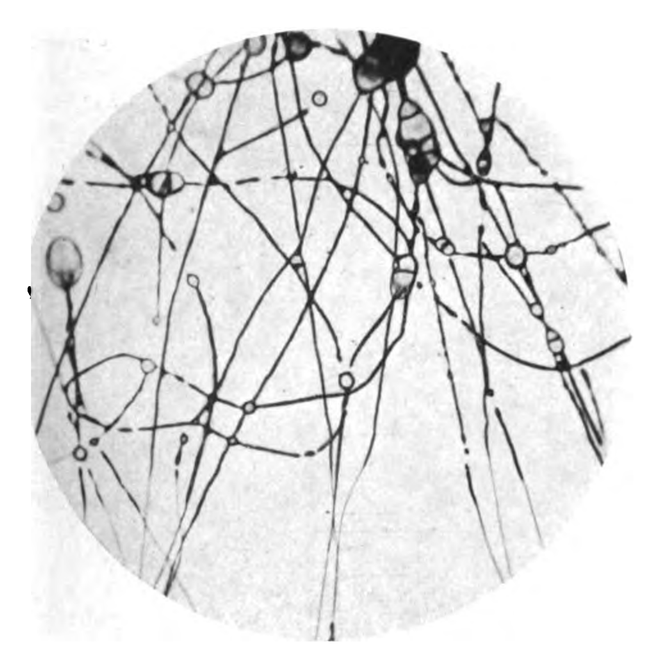


Bild 3. Reine italienische Seide.



Bild 5. Japan. Organzin, beschwert.



Bild 4. Japan. Organzin, unbeschwert.

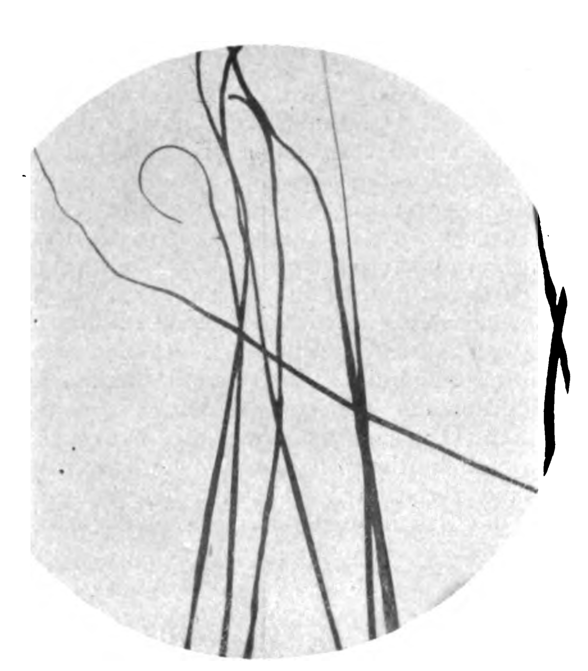


Bild 6. Viskoseseide.

Bild 3 zeigt das Verhalten einer reinen, unbeschwerten Seide italienischen Ursprunges. Am unteren Rande sieht man die durchscheinenden, dünnen Fäden vor der Erhitzung. Im Originalpräparat bemerkt man, wie sich die Fasern schmutziggelb und später graubraun färben. Plötzlich quellen sie auf mehr als das doppelte Volumen an und ihre Oberfläche erscheint unregelmäßig aufgetrieben. Der flüssige Faden reißt und zieht sich zusammen, wobei seine Enden runde Kuppen bilden. Kleine Fadenstückchen ziehen sich zu derben Punkten zusammen. Insbesondere an den Kreuzungsstellen zweier Fäden kommt es zur Bildung großer, kugeliger, starkwandiger Einzelblasen. Stoßen mehrere Fäden zusammen, so lagern sich zwei oder mehrere Gasblasen aneinander. Die Gasblasen können sich auch völlig isolieren, indem die Mutterfäden von ihnen abreißen. Beim Glühen verkokt die geschmolzene Masse allmählich und hinterläßt eine kaum sichtbare Aschenspur.

Die Unterschiede im Verhalten von Wolle und Baumwolle einerseits und von Seide und Baum-

wolle anderseits ergeben sich aus dem angeführten ohne weiteres und treten bei der Betrachtung von Scheerhaaren von Halbwollstoffen außerordentlich deutlich zutage, aber auch die Unterschiede zwischen Seide und Wolle sind sehr auffallend. Während die Wollfaser durch das Erhitzen allmählich stärker wird und mit zahlreichen, unmittelbar aneinandergereihten Gasbläschen gefüllt erscheint, quillt der Seidenfaden plötzlich auf, zerreißt und bildet Einzeltropfen und Einzelblasen. Betracht kommenden Eigenschaften völlig verloren, sie unterscheidet sich aber von den Pflanzenfasern[2]) und von den Kunstseiden dadurch, daß sie beim Erhitzen ihren Durchmesser nahezu beibehält, während die letzteren ihn bedeutend verringern.

Schließlich sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, durch das Verfahren der trockenen Destillation reine Seide von Kunstseiden und diese wiederum voneinander zu unterscheiden. Allerdings kann der Verfasser auf diesem Gebiete einstweilen nur Anregungen

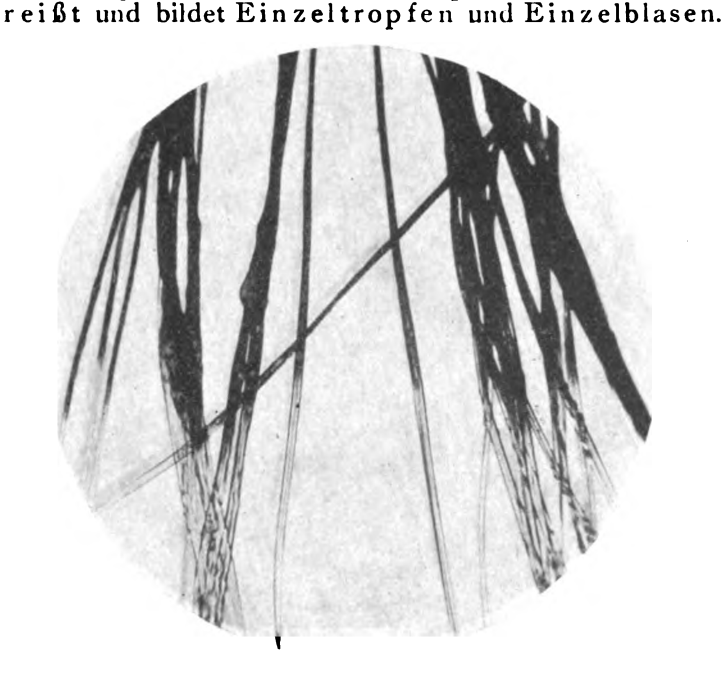


Bild 7. Chardonnetseide.

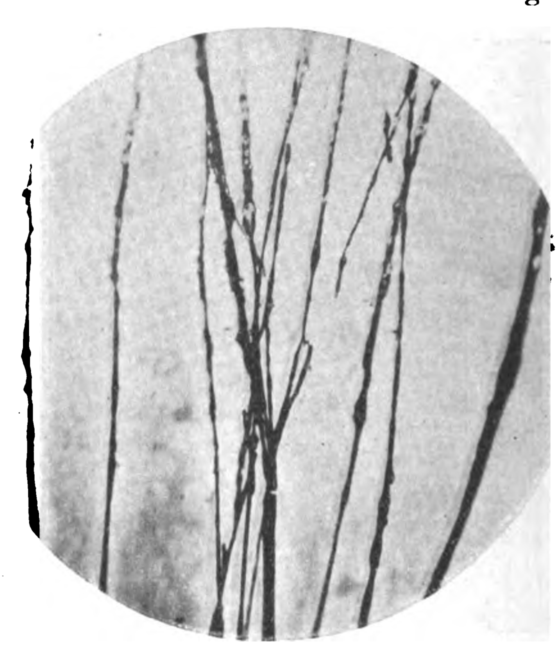


Bild 8. Chardonnetseide, verkokt.

Die eben beschriebenen Erscheinungen zeigen sich indessen nur bei einer reinen, unbeschwerten oder doch nur wenig beschwerten Seide. Stärker beschwerte Seide wird durch das Erhitzen nicht mehr zum Schmelzen gebracht, die Fasern behalten nahezu ihre Gestalt und zerbrechen schließlich in einzelne Teile mit scharfkantigen Enden. Dieses entgegengesetzte Verhalten kann übrigens zur mikroskopischen Unterscheidung von beschwerter und unbeschwerter Seide herangezogen werden.[1]) Bild 4 zeigt vier Fäden eines unbeschwerten, japanischen Organzins. Die unerhitzten Fasern der unteren Bildhälfte verschmelzen in der Mitte des Bildes zu dunklen Massen. Einige getrennter liegende Fasern zeigen die charakteristischen Kugelblasen der erhitzten Seide. Figur 5 ist das Bild desselben Organzins aber mit starker Beschwerung nach heftigem Erhitzen. Die Fasern verschmelzen nicht und zerbrechen in scharf begrenzte Einzelstücke. Durch die Beschwerung hat die Seide also ihre hier in geben, die durch ein ausgedehntes Studium auszubauen wären.[3]) Bild 6 zeigt das Verhalten einer Viskoseseide (von den Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseide- und Azetatwerken in Sydowsaue bei Stettin). Die Fasern spitzen sich beim Erhitzen peitschenstielartig zu und krümmen sich an den Enden. Bild 7 zeigt eine ungarische Chardonnetseide (Magyar Chardonnet Selyemgyar, Sarvar Trame Denier) vor der Erhitzung (untere Hälfte) und nach eben begonnener trockener Destillation. Man sieht an einigen Stellen eigentümliche Blasenbildungen, die auch auf dem Bilde Nr. 8 zu bemerken sind, das das Endstadium der Verkokung und die eintretende Veraschung (oberer Rand) der Chardonnetseide zur Anschauung bringt.

Der Abteilung für Textilschulen des k. k. Lehrmittelbureau für gewerbliche Unterrichtsanstalten in Wien, die für die Untersuchungen sämtliches Fasermaterial in entgegenkommender Weise zur Verfügung stellte, gebührt der beste Dank des Verfassers.

Aus der Praxis der Kunstseideindustrie.

Von H. Jentgen-Pilnikau i. B. (Fortsetzung.)

Ausgangsmaterial für die Kupferseide ist ebenso wie für die Nitroseide die Baumwolle, und zwar benützt man diese in Form von Kämmlingen und Linters. Per Kilo zahlt man etwa 0,80 Mk. bis 1,00 Mk., da es sich gezeigt hat, daß die Eigenschaften des Ausgangsmaterials in textil-technischer Hinsicht auch von großem Einfluß auf die Stärke, Dehnbarkeit usw. der fertigen Seide sind, so daß es also verkehrt wäre, eine allzu billige Baumwolle zu verwenden. Es ist dies auch leicht erklärlich, da in den billigeren Wollen mehr Oxyzellulose und ähnliche Verbindungen enthalten sein dürften. Die Wolle muß rein weiß sein, darf aber nicht überbleicht erscheinen. Im eigenen Betriebe zu bleichen, was zur Erzielung eines ständig gleichbleibenden Produktes natürlich am vorteilhaftesten ist, lohnt sich

[1]) Auf die makroskopische Prüfung von beschwerter und unbeschwerter Seide durch Verbrennen einiger zusammengedrehter Fäden haben bereits mehrere Autoren hingewiesen. Vergleiche beispielsweise Peter: „Qualitätsbeurteilung der Seidenstoffe", Fachzeitung d. Genossenschaft d. Chemisch-Putzer, Wien, 1913. 1. Heft.

[2]) Von diesen hat der Verfasser außer der Baumwolle die Leinenfaser, die Ramie, die Jute und den Hanf untersucht, doch sind diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

[3]) Eine diesbezügliche Arbeit befindet sich in Vorbereitung.



nur bei größeren Betrieben, die mindestens 4—500 Kilo Seide pro Tag erzeugen.

Als Kupfersulfat nimmt man eine Ware, die etwa 98%ig ist und die möglichst eisenfrei sein soll. Am besten ist natürlich ein Sulfat, das direkt aus Elektrolytkupfer hergestellt würde. Leider ist dieses in den wenigsten Fällen zu einem annehmbaren Preise erhältlich.

Als Ammoniak wird das gewöhnliche 25 %ige Ammoniak des Handels gebraucht. Es ist wohl selbstverständlich, daß es möglichst wenige teerartige Bestandteile enthalten darf.

Zur Herstellung von etwa 200 Kilo Seide werden 300 Kilo Kupfersulfat in einem größeren kupfernen Gefäße gelöst. Zum schnelleren Lösen läßt man am besten Schnatterdampf einströmen, da dieser beim Einströmen gleichzeitig ein Aufwirbeln und Rühren des Wassers hervorruft. Eine Dampfschlange ist, wenn sie nicht in einem Doppelboden angebracht wird, unpraktisch, da sich am Boden sehr leicht eine stark konzentrierte Lösung von Kupfersulfat bildet, welche sich schlecht umrühren läßt, weil die Heizschlange am Boden hindert. Zum Lösen von 300 Kilo Kupfersulfat braucht man etwa 1200 Liter Wasser.

Ist die Lösung erfolgt, so wird die Flüssigkeit so heiß wie möglich in einen flachen, mit Kupferblech ausgeschlagenen und mit einem heizbaren Doppelboden versehenen Holzbottich abgelassen, wobei man sie durch einen Tuchsack filtriert, da das Kupfersulfat des Handels gewöhnlich eine Reihe mechanisch beigemengter Verunreinigungen enthält. In die heiße Lösung läßt man alsdann ca. 120 Kilo Ammoniakflüssigkeit einfließen und fällt dadurch basisches Kupfersulfat aus. Natürlich muß man mit dem Zusatz von Ammoniak vorsichtig sein. Setzt man zuviel hinzu, so löst sich bekanntlich das basische Sulfat zum Teil wieder auf, setzt man zu wenig hinzu, so bleibt ein Teil des Kupfersulfates gelöst. Das Fällen geschieht in der Wärme, um einen möglichst grobkörnigen Niederschlag zu erzielen, da sich basisches Kupfersulfat in der Kälte sehr leicht in kolloidaler Form ausscheidet.

Das basische Sulfat wird drei- bis viermal durch Auswaschen mit heißem Waser unter tüchtigem Umrühren gereinigt, wobei man das Waschwasser durch Dekantieren jedesmal entfernt, was sehr leicht geht, da der Niederschlag, die sogenannte Grünmasse, sich wegen seiner grobkörnigen Beschaffenheit leicht zu Boden setzt.

Das gereinigte Sulfat wird hierauf mit kaltem Wasser angerührt und allmählich mit 115 Kilo 40%iger Natronlauge versetzt, indem man diese in ganz dünnem Strahle zufließen läßt. Das basische Sulfat wird hierdurch in Hydroxyd übergeführt. Es muß hierbei darauf geachtet werden, daß ersteres durch kräftiges Rühren fein verteilt in der Flüssigkeit wird, da sich sonst namentlich in den Ecken und an den Wandungen Schichten bezw. Ablagerungen bilden, welche nur oberflächlich in Kupferhydroxyd übergeführt sind, im Inneren dagegen noch aus basischem Sulfat bestehen.

Das Kupferhydroxyd wird ebenfalls mit kaltem Wasser drei- bis viermal ausgewaschen, bis alles Natriumsulfat entfernt ist.

Das feuchte Kupferhydrooxyd, das, um es reiner zu erhalten, auf dem Umwege über das basische Sulfat dargestellt wurde, wird hierauf schichtenweise mit 200 Kilo Baumwolle, die vorher etwas angefeuchtet wird, in das Auflösungsgefäß eingefüllt.

Das Auflösungsgefäß selbst ist eine gußeiserne Trommel, die in der Mitte ihrer Längsrichtung auf zwei Lagern ruhend, in langsame Umdrehungen versetzt werden kann. An den Kopfenden sind die nötigen Oeffnungen vorgesehen, wie Mannloch, Lufthahn, Ammoniakzuleitungsöffnung, Beschickungsöffnung, Entleerungshahn usw. Nach dem Einfüllen der Wolle und der Blaumasse preßt man durch eine anschraubbare Rohrleitung 1200 l Ammoniak in die Trommel. Natürlich muß man durch Anbringen von Hähnen an geeigneter Stelle dafür sorgen, daß beim Abschrauben aus dem Rohrende kein Ammoniak entfließt. Abgesehen von dem materiellen Schaden kann ein derartiger Vorfall das Betreten des Auflösungsraumes auf einige Zeit wegen des starken Ammoniakgeruches unmöglich machen.

Ist die Trommel beschickt, so wird sie in langsame Umdrehung, etwa 7—8 mal in der Minute versetzt. Nach 4 Stunden Rotation ist die Masse gelöst. Man setzt hierauf in 2—3 Anteilen 600—800 l Wasser hinzu, wobei man nach jedem Zusatz etwa 10 Minuten rotieren läßt. Hierauf löst man ca. 25 Kilo Rohrzucker in Wasser und setzt diese etwa 100 l betragende Lösung ebenfalls der Masse zu. Nachdem man abermals die Lösung 4—5 Stunden hat rotieren lassen, mißt man ihre Viskosität. Die Viskosität der ursprünglichen Lösung ist durch den Wasserzusatz natürlich herabgedrückt worden, wird aber durch den Zusatz von Zucker wieder gehoben.

Die Viskositätsmessung geschieht auf rein empirischem Wege und wird durch die Auslaufsgeschwindigkeit der Masse innerhalb einer gewissen Zeit aus einer gewissen Oeffnung aus einem Glasrohre mit bestimmtem Kubikinhalt bei bestimmter Temperatur gegeben. Einen Anhalt, ob die Masse die richtige Viskosität hat, gewinnt man, wenn man sich eines Glasrohres bedient von etwa 250 mm Länge und 32 mm lichtem Durchmesser, das sich an seinem unteren Ende stark nach Art eines Probierrohres verjüngt, aber einen Ausflußansatz besitzt von 10 mm Länge und 3 mm lichter Weite. Auf diesem Rohre ritzt man im zylindrischen Teile in einem genauen Abstande von 198 mm zwei Marken ein. Füllt man das Rohr mit Kupferoxydammoniaklösung und läßt bei normaler Tagestemperatur auslaufen, so müssen hierzu gerade 10 Minuten für das Auslaufen von Marke zu Marke gebraucht werden.

Ist die Viskosität zu hoch, so muß sie durch vorsichtigen Zusatz von Wasser entsprechend herabgesetzt werden.

Nach dem Lösen wird die Kupferoxydammoniaklösung filtriert, indem man auf die Trommel Druckluft setzt und den Inhalt dadurch in die Filterpressen treibt. Als Verbindungsmaterial zwischen Trommel und Filterpressen benutzt man am besten einen mit einer metallenen Spiraleinlage versehenen Gummischlauch. Obschon diese Schläuche nur eine kurze Lebensdauer haben und schnell durch die Ammoniaklösung zerstört werden, sind sie immer noch praktischer, als starre Verbindungen aus Rohren.

Als Filterpressen dienen die gewöhnlichen eisernen Filterpressen, wie sie in der Technik allgemein üblich sind. Als Filtermaterial dienen feine Eisendrahtnetze, wie solche von der Firma Michel Söhne in Mülhausen beispielsweise geliefert werden. Gefiltert wird dreimal, und zwar zuerst durch ein Filter Nr. 100, dann durch Filter 160, hierauf durch ein Filter Nr. 200. Die Nummernbezeichnung richtet sich nach der Anzahl Maschen pro Quadratzentimeter. Da die Filternetze, um ein Rosten des feinen Gewebes zu verhüten, stets eingefettet werden, müssen sie vor ihrer Verwendung über einer Spiritusflamme abgeglüht werden. Es empfiehlt sich übrigens, von Zeit zu Zeit die auf Lager befindlichen Netze nachsehen und ev. neu fetten zu lassen, da die Netze sehr leicht Rost ansetzen und damit unbrauchbar werden.

Sind die Netze nach längerem Filtrieren verstopft, was man an der längeren Filtrierdauer und dem erhöhten Druck, den man beim Filtrieren anwenden muß, be-

merkt, so werden die Netze ausgewechselt. Es ist dies eine unangenehme Arbeit wegen des hierbei auftretenden starken Ammoniakgeruches, jedoch gewöhnen sich die Arbeiter verhältnismäßig schnell an den Geruch und werden dagegen schließlich ziemlich abgestumpft. Die verschmutzten Netze trocknet man, entfernt alsdann die angetrocknete kupferhaltige Zelluloseschicht und glüht sie mit einer Stichflamme vorsichtig aus. Hierbei verbrennen die organischen Verunreinigungen, während man die anorganischen, wie Sand u. dergl., leicht durch gelindes Klopfen oder Bürsten aus dem heißen Netz entfernen kann. Da die Netze sehr teuer sind, so ist es leicht begreiflich, daß man sie so oft wie möglich zu verwerten sucht, und mit ihnen möglichst schonend umgeht.

Zur Entfernung der Luft und des überschüssigen Ammoniaks wird die Lösung nach dem Filtrieren unter Vakuum gesetzt. Die Ammoniakdämpfe werden in einfachen Glockenapparaten, wie sie in Gasanstalten gebraucht werden, in Wasser gelöst. Die Lösung wird alsdann in die Vorratsbehälter gedrückt, von wo sie unmittelbar in den Spinnsaal gelangt. Die Praxis hat gezeigt, daß es auch hier vorteilhaft für die Erzielung einer guten Seide ist, wenn man die Spinnmasse ruhig einige Zeit sich selbst überläßt, ehe man sie verspinnt.

Bevor die Spinnmasse in die Spinnmaschine gelangt, wird sie noch einmal filtriert. Sie passiert dabei eine Filterpresse, deren 6—8 Filterplatten mit einem Filternetz Nr. 200 bespannt sind.

Selbstverständlich muß dafür Sorge getragen werden, daß durch zweckmäßig angeordnete Rohrverbindungen die einzelnen Vorratsbehälter während des Spinnprozesses leicht ein- bezw. ausgeschaltet werden können, ohne daß eine Störung an der Spinnmaschine eintritt. In einer mir bekannten Fabrik war gerade hier die allerunpraktischste Einrichtung vorhanden, so daß man beim Wechseln eines Spinnmassebehälters den ganzen Druck abstellen und das Spinnen unterbrechen mußte. Niemandem war es aber eingefallen, durch eine Aenderung in den Leitungen und Anbringen von entsprechenden Hähnen Abhilfe zu schaffen.

Spinnmaschinen zum Verspinnen von Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen sind eine ganze Reihe konstruiert worden, wenigstens am Zeichentisch, und einige sind in der Praxis ausprobiert worden; sie sind teils reine Spinnmaschinen, teils sind sie mit Waschmaschinen verbunden. Während in den älteren Fabriken zum größten Teil noch sogenannte Glasrechen in Gebrauch sind, benützt man in den neueren die von Topham zuerst konstruierten Schwenkdüsen. Die Glasrechen sind etwa 250 mm lang und haben einen Durchmesser von ca. 15 mm. Sie sind an einem Ende geschlossen und werden mit Druckgummistücken mit den Ansätzen des Massezuführungsrohres verbunden. Sie haben etwa 20 Ansätze angeschmolzen, an denen die Spinnhaken ebenfalls vermittelst Druckgummi befestigt werden. Die Haken tragen an ihrem unteren Ende eine oder eine Gabel mit zwei Kapillaren angeschmolzen und tauchen so in das Fällbad ein, daß die Kapillaren noch hinreichend vom Fällbade bedeckt werden. Der Faden tritt von unten nach oben aus und läuft mit den übrigen Fädchen des Rechens in einem Fadenführer zusammen, von wo der Gesamtfaden auf die Bobine geht. Die Bobinen sind aus Glas hergestellte Walzen, etwa 30 cm lang und haben einen Durchmesser von ca. 10 cm. An den Enden sind sie mit Rollwülsten versehen, so daß die eigentliche Wickelfläche nur etwa 28 cm lang ist. Die Wickelfläche ist matt geschliffen und entweder rund oder mit Riffeln bezw. mit Kanten versehen.

Die Verwendung von Glasbobinen bringt eine ganze Reihe von Nachteilen mit sich; abgesehen von der Bruchgefahr müssen auch die Bobinen ziemlich massiv gearbeitet werden. Ihr Gewicht und damit auch ihr Kostenpreis ist demnach beträchtlich und machen die Beträge, welche im Laufe eines Jahres für neue Bobinen ausgegeben werden müssen, auch schon bei einer mittleren Fabrik eine beträchtliche Summe aus. Da die Bobinen, um an ihrem Gewicht zu sparen, innen hohl sind, kommt es bei einiger Unachtsamkeit der Arbeiter häufig vor, daß von der Entkupferung im Innern der Bobinen noch ein Rest Säure zurückgeblieben ist. Beim Transport der ausgewaschenen Bobinen zur Trockeneinrichtung wird die aufgewickelte Seide mit dieser Säure benetzt und durch das Trocknen in Hydrozellulose übergeführt und dadurch vollständig unbrauchbar. Der Hauptnachteil der Glasbobinen besteht aber darin, daß sie nicht direkt auf eine Zwirnmaschine gestellt werden können; die Seide muß infolgedessen erst umgespult werden und wird dann auf Etagenzwirnmaschinen gezwirnt.

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, das Glas durch ein anderes Material zu ersetzen; so hat man Holzbobinen versucht. Abgesehen davon, daß auch diese sehr schwer sind, man also den Arbeitsgang durch das Mitschleppen von unproduktivem Gewicht erschwert, kann auch das beste Holz den fortwährenden Wechsel von gründlicher Durchfeuchtung und starker Trocknung nicht aushalten, sondern wird schnell rissig. Hierzu kommt noch, daß auch das härteste Holz infolge der Behandlung mit der Zeit rauh wird. Die gallertartigen, frisch gefällten Fäden werden aber dadurch stark verletzt, so daß sie höchstens als Sekunda-Ware verkauft werden können. Metallbobinen sind ebenfalls nicht zu verwenden, da sie entweder von der Säure bei der Entkupferung angegriffen werden, oder, wenn sie aus Aluminium sind, von dem Alkali des Fällbades angegriffen werden. Ich habe seinerzeit Versuche angestellt mit versilberten Blechbobinen, die an und für sich sowohl gegen Säure wie gegen Alkalien unempfindlich sind. Doch zeigte es sich bald, daß der Silberbelag für die Beanspruchungen, die er im Betriebe auszuhalten hat, zu dünn war. Eine stärkere Versilberung ist aber, wie leicht erklärlich, aus finanziellen Rücksichten nicht zu empfehlen. Neuerdings verwendet man ganz gewöhnliche Blechbobinen, die von Zeit zu Zeit mit einem Säure- und alkalifesten Anstrich versehen werden; die Wickelfläche wird mit Tuch bespannt, so daß die Fäden nicht unmittelbar mit dem Anstrich in Berührung kommen; hiermit soll man ganz gute Erfahrungen gemacht haben. Wenn ich selbst auch allen diesen sogenannten säurefesten Anstrichen sehr skeptisch gegenüberstehe, so ist auch bei den billigen Blechbobinen nicht viel verloren, sofern nur der Anstrich eine Zeitlang schützt. Man darf nicht vergessen, daß die Blechbobinen sehr leicht sind und die Seide infolgedessen nicht umgespult zu werden braucht. Man spart infolgedessen an Arbeitslohn, ganz abgesehen davon, daß der Prozentsatz an Abfall, der sonst in der Spulerei entsteht, bedeutend verringert wird.

Während man früher saure Fällbäder gebraucht hat und nur Roßhaar in einem alkalischen Fällbade herstellte, ist man in den letzten Jahren allgemein dazu übergegangen, alkalische, warme Fällbäder zu benutzen, wobei man dem Fällbade aus Zweckmäßigkeitsgründen einen Zusatz von Zucker gibt.

(Schluß folgt.)



Ballon- und Aeroplanstoffe.

(Fortsetzung.)

Von Gerhard Hübener.

Es ist daher unbedingt nötig, diese Quer- und Längsstriche nach Möglichkeit zu vermeiden, da durch sie sehr bedeutende Unterschiede in der Gasdichte eines Stückes Ballonstoff entstehen. Das Streichen des Stoffes an sich ist sehr einfach und doch muß mit größter Sorgfalt gearbeitet werden. Mit jedem folgenden Strich soll immer weniger Gummimasse aufgetragen werden, da mit dem wachsenden Gummigewicht die Oberfläche glatter und gleichmäßiger wird. Vor allen Dingen muß der Kautschukteig der beiden Lösungen die richtige Konsistenz haben. Die vor dem Streichmesser liegende, sich ständig mitdrehende Teigrolle muß während der ganzen Dauer eines Striches eine glatte, ölig aussehende Oberfläche werden. Man muß natürlich darauf achten, daß die sonstigen Eigenschaften, insbesondere die Reißfestigkeit nicht leiden. Vor dem Glätten wird der Stoff in einem Trockenraum ca. 24 Stunden zum Trocknen aufgehängt, hierauf mit feinstem Paraffin-Talkum gepudert, der Puder mit einer sauberen, gleichmäßigen, weichen, rotierenden Bürste gleichmäßig verteilt und der Ueberschuß desselben entfernt. Der Trockenraum für die gummierten Stoffe soll luftig und auf 20 bis 25° C. erwärmt sein.

IV. Doublieren. Die doublierten Stoffe werden in der Weise hergestellt, daß die zu vereinigenden Stoffe erst jeder für sich und zwar der eine gasdicht gestrichen und der andere schwach gummiert wird.

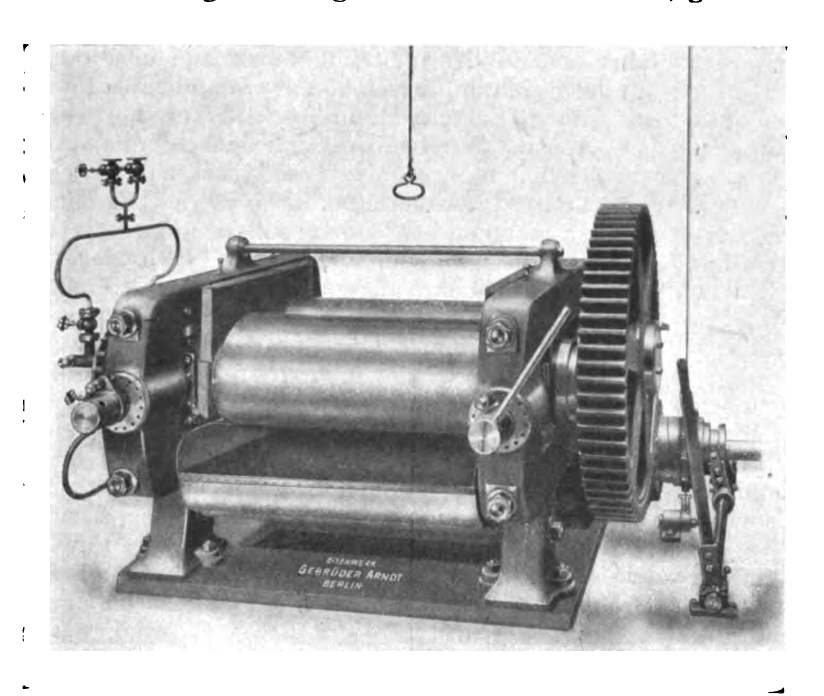


Fig. 11. Mischwaschwerk (Gebr. Arndt, Berlin).

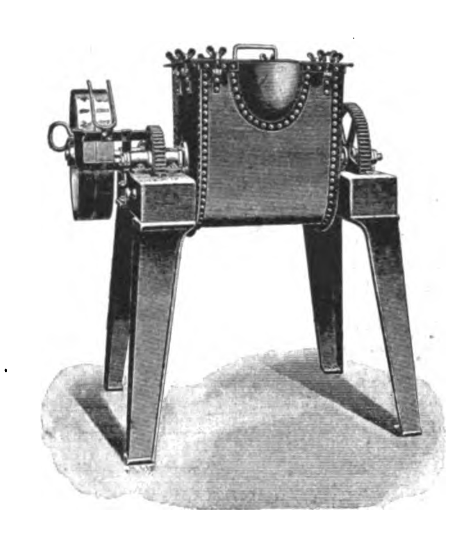


Fig. 12. Rühr- und Knetwerk, geschlossen (Fr. Schwabenthan & Co., Berlin).

haben. Zeigt die Teigrolle Risse an der Oberfläche, so ist die Kautschuklösung zu dick und muß verdünnt werden. Ist die Lösung aber zu dünn, so schlägt sie durch, trocknet schnell halb ein, wird durch das wiederholte Reiben des Stoffes bei den Drehungen der Walze zusammengezwirbelt und dann von der Rückseite des Stoffes mitgenommen. Beim Aufwickeln werden dann diese Gummi-Krümel in die bereits gebildete Kautschukauflage eingepreßt und erzeugen hier Knoten, die nie ordentlich austrocknen und bei der Vulkanisation durch Gasentwicklung Aufplatzen und Undichtwerden des Stoffes verursachen. Um ein Durchschlagen der Gummilösung zu vermeiden, ist es ratsam, für die ersten Striche das Gewebe doppelt über die Streichwalze laufen zu lassen, damit ein Durchpressen der Kautschukmasse nicht so leicht möglich ist. Der Gang der Spreadingmaschine wird im allgemeinen so geregelt, daß 5—6 m in der Minute gummiert werden, da bei dieser Geschwindigkeit der Arbeiter Zeit genug hat, um eventuelle Korrekturen vorzunehmen. Auch trägt die Maschine bei dieser Gangart den Gummi nicht zu dick auf, wie dies bei langsamerem Gang der Fall wäre. Besonders tadellos muß die Maschine bei der Herstellung der Diagonalstoffe arbeiten, die ja allerdings infolge ihrer geringeren Festigkeit nach und nach zurücktreten. Der fertige Stoff passiert dann noch einen Kalander, in dem er zwischen zwei Stahlwalzen stark gepreßt und geglättet wird, wobei zugleich etwaige Unebenheiten, die während der Fabrikation doch entstanden sein sollten, ausgeglichen

Die so vorbereiteten Stücke werden dann im unvulkanisierten Zustande also so lange die Kautschukflächen noch ihre volle Klebrigkeit besitzen, durch einen Kalander geführt, wobei die aufeinander liegenden Kautschukflächen sich miteinander und gleichzeitig auch die beiden Stoffe fest miteinander vereinigen. Nach dem Doublieren müssen die Stücke natürlich noch vulkanisiert werden. Als Kalander kann man zum Doublieren von Ballonstoffen zweckmäßig einen Glättkalander verwenden, der entweder aus zwei polierten Hartguß- oder Hartgummiwalzen besteht. Die untere Walze ist mit Antrieb versehen und festgelagert, während die obere Walze mit ihrem Eigengewicht auf der unteren auf liegt. Ihr Druck auf die untere Walze kann je nach Wunsch durch Federn oder besser durch verschiedene Gewichte erhöht werden Die beiden Rollen mit den zu doublierenden Stoffen werden

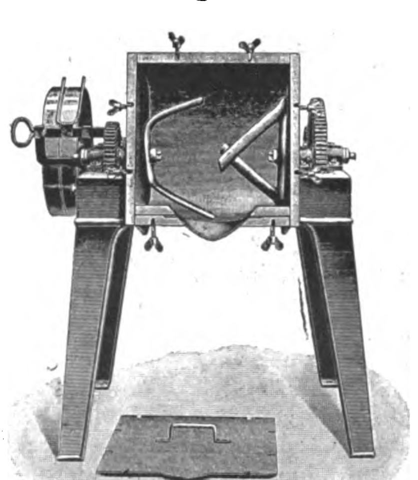


Fig. 13. Rühr- und Knetwerk. offen (Fr. Schwabenthan & Co., Berlin).

an je einer Seite des Kalanders eingehängt und mit Bremsscheiben und Riemen derartig abgebremst, daß sie sich ruhig und vollständig gleichmäßig abwickeln. Auf ein tadelloses Arbeiten des Kalanders beim Ziehen der gummierten Stoffe muß ganz besonders geachtet werden. Der Druck der oberen Walze auf die untere muß genau eingestellt sein; ist er zu stark, so ist Gefahr vorhanden, daß dadurch das Gewebe an den stärkeren Kanten oder bei diagonal zugeschnittenen Stoffen an den Klebenähten abgepreßt wird; ist er aber zu schwach, so kann leicht der Fall eintreten, daß die beiden Stoffe mit verschiedenen Geschwindigkeiten vom Kalander gezogen werden, wodurch dann Falten entstehen. Das gasdieht gestrichene Gewebe muß über die obere Walze laufen und das schwach gummierte über die untere, damit sie von dem Arbeiter gut geführt werden können. Letzteres wird zu diesem Zweck durch eine Zwischenrolle an die untere Walze angelegt. Während man nun in Deutschland die Ballonstoffe mit Vorliebe diagonal doubliert, verwendet man in Frankreich geradfädige Gewebe, d. h. die beiden Baumwollgewebe liegen in Ketten- und Schußfäden parallel zueinander. Bei den parallel doublierten Stoffen ist bei dem Kalandrieren darauf zu achten, daß die einzelnen Gewebelagen mit gleichbleibender Spannung durch die Walzen gehen, und daß ihre Fäden dabei genau parallel laufen. Werden beim Doublieren einige Fäden der Gewebelagen mehr gedehnt als andere, so bieten später die gedehnteren Fäden beim Ballonstoff der durch den Innendruck des Ballongases bewirkten Ausdehnung der Hülle weniger Widerstand und es entstehen Verzerrungen, unter denen die gasdichte Gummierung unbedingt leiden muß. Liegen aber die Fäden der Gewebeschichten nicht parallel übereinander, so vermindert sich gleichfalls der Dehnungswiderstand der fertigen Ballonhülle; dies gilt sowohl für Kette wie für Schuß. Nehmen wir an, daß irgend ein an einem Ende befestigter Faden einer Dehnung P unterworfen wird, die in der Richtung des Fadens wirkt, so haben wir den normalen Fall; der Widerstand des Fadens sei R (résistance) genannt, er hält der Dehnung P das Gleichgewicht. Legen wir nun über den ersten Faden einen Faden des zweiten Gewebes, dessen Widerstandsfähigkeit ebenfalls gleich R ist, so wirken der Dehnung P die Widerstände $R + R = 2 R$ entgegen. Dies gilt also bei vollkommener Parallelität der Fäden beider Gewebe. Der Gesamtwiderstand des Gewebes beträgt also die Summe der Widerstände jedes Fadens, $= \Sigma R$ und für zwei Gewebelagen $= \Sigma 2 R$. Nehmen wir nun an, daß die Fäden so liegen, daß sie miteinander einen Winkel α bilden, so setzt dann der erste Faden der Dehnung P einen Widerstand R entgegen, beim zweiten Faden muß man sich den Widerstand zerlegt denken und zwar in einen Widerstand r^1, der in die Richtung des ersten Fadens fällt und einen zweiten r^2, der senkrecht dazu wirkt; dieser setzt sich der Dehnung P nicht entgegen, bleibt daher wirkungslos; r^1 wird gleich sein $R \cos. \alpha$, $r^2 = R \sin. \alpha$; r^2 fällt weg, r^1 wird sobald $\alpha > O$ ist, immer kleiner sein als R; der Gesamtwiderstand der beiden Gewebe wird daher sein $\Sigma R + \Sigma R \cos. \alpha$ und immer kleiner sein als $\Sigma 2 R$. Gekreuzte Fadenlage ergibt also immer eine geringere Festigkeit, als parallele; vollkommene Parallelität ist praktisch aber nie zu erreichen, so daß die wirkliche Festigkeit immer etwas geringer ist als die berechnete. Der Gesamtwiderstand eines Gewebes ergibt sich aus der Summe der Widerstände der Einzelfäden, der Gesamtwiderstand einer mehrfachen Ballonhülle ist also gleich der Summe der Widerstände der bei ihrer Fabrikation verwendeten Gewebe. Bezeichnet R^1 den Widerstand des ersten, R^2 den des zweiten Gewebes (bei einer doppelten Ballonhülle), so ist theoretisch der Gesamtwiderstand der Hülle $R = R^1 + R^2$. In der Praxis trifft dies jedoch niemals zu, hier wird der Gesamtwiderstand der Hülle R^0 stets kleiner als $R^1 + R^2$ sein, denn absolute Gleichmäßigkeit der Gewebe und völliger Parallelismus ihrer Fäden ist in der Praxis nicht erreichbar; man erhält also statt $R = R^1 + R^2$ in Wirklichkeit $R = R^1 + R^2 \cos. \alpha$, wobei $R^2 \cos. \alpha$ immer kleiner als R^2 ist. Bei den schrägfädigen Geweben d. h. bei den diagonal doublierten Stoffen liegen nun die Fäden des einen Gewebes unter einem Winkel von 45° zu den Fäden des anderen Gewebes. Da nun die Ketten- und Schußfäden der Gewebe immer rechtwinkelig (90°) zueinander verlaufen, so muß das eine von den Geweben derart zugeschnitten und die einzelnen Stücke so zusammengeklebt werden, daß aus ihnen eine Stoffbahn entsteht, deren Länge und Breite dem anderen Gewebe genau entspricht, deren Fäden aber in einem Winkel von 45° von der Richtung der Fäden des zweiten Gewebes abweichen. Zur Herstellung einer solchen Stoffbahn verfährt man in der Weise, daß man zunächst das Gewebe auf der Spreadingmaschine mit Gummi einmal vorstreicht, mit feinem Talkum einpudert und ungefähr 40 Minuten bei 2,2 Atm. anvulkanisiert. Hierdurch bekommt das Gewebe einen besseren Halt und läßt sich leichter zum Diagonalstoff vorbereiten. Da zum Doublieren eine gewisse Festigkeit gehört, sollen ganz feine Gewebe hierzu nicht genommen werden. Nach dem Vorstrich wird die Stoffbahn auf einem langen mit Zinkblech beschlagenen Tische abgerollt und nach dem Geradeschneiden der beiden Längsseiten, d. h. so, daß sie selbst miteinander und einer Fadenreihe parallel laufen, wird 2 cm von ihnen nach innen je eine Parallele gezogen. Alsdann schneidet man von der Mitte der einen Schmalseite der Stoffbahn ausgehend im Winkel von 45° das Dreieck a weg, man kann auch einfacher die Hälfte der Schmalseite auf der Längsseite von der Ecke aus abmessen und den Schnitt von Punkt zu Punkt führen. Dieses Stoffdreieck a klebt man nach einer halben Drehung mittels einer 2 cm breiten Klebekante an das stehengebliebene Ende des Gewebes so an, wie es Dreieck b in der Fig. 14 zeigt. Dann mißt man die Breite

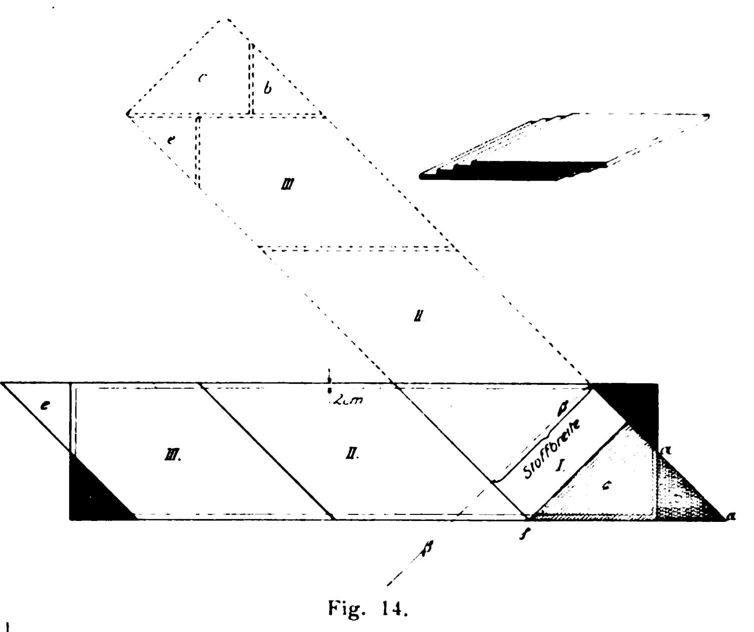


Fig. 14.

der Bahn und trägt sie auf der Linie β, die senkrecht auf der Linie α des abgeschnittenen Stoffdreieckes steht, ab und schneidet durch den erhaltenen Punkt parallel zu der Linie α den Stoff ab. Von diesem zuerst erhaltenen Parallelogramm schneidet man noch rechtwinkelig im Schnittpunkt γ das Dreieck (c + b) ab und hebt beide Teile für sich auf. Bei den folgenden Parallelogrammen, die fortlaufend nach dem ersten abgemessen und abgeschnitten werden, ist irgendeine

andere Manipulation wie Ankleben von Teilen etc. nicht erforderlich, nur beim letzten in der Figur mit III bezeichneten Parallelogramm ist wie bei dem ersten ein Stoffdreieck (d) abzuschneiden und wie in der Figur Dreieck e zeigt, an das stehengebliebene Ende des Gewebes mittels einer 2 cm breiten Klebekante anzukleben. Es ist dies der sparsamste Fall, jeder Stoff, der übersteht, ohne noch für ein Parallelogramm auszureichen, ist Abfall. Alle Zwischenparallelogramme legt man nun auf einen anderen Tisch so übereinander, daß die vorher an der Längskante der Stoffbahn angezeichneten 2 cm Streifen fortlaufend freibleiben, also die Stoffteile treppenförmig übereinanderliegen und auf der einen Seite nur die 2 cm Klebstreifen zu sehen sind, während auf der anderen Seite die Klebekanten der Tischplatte zugewendet sind; zuletzt legt man auch das Schlußparallelogramm auf. Das Uebereinanderlegen der einzelnen Stoffdreiecke hat mit größter Akkuratesse zu geschehen, die Stoffe müssen glatt und alle Schnittlinien parallel liegen, um ein Korrigieren zu erübrigen und dadurch viel Zeit zu ersparen. Man bestreicht dann mit einem Spachtel oder Pinsel die 2 cm breiten Klebestreifen mit Gummilösung, die eine gute Klebekraft besitzt. Die Kautschuklösung muß sauber und nicht zu reichlich aufgetragen werden, sondern gerade nur so viel, daß die Stücke an den schmalen Streifen gut aneinanderkleben. Nach dem Ankleben des letzten Stoffparallelogramms, — es ist nicht gesagt, daß dieses gerade das in Figur mit III bezeichnete, zuletzt zugeschnittene Parallelogramm sein muß — wird das vom ersten Parallelogramm abgeschnittene Dreieck (e + b), wie in der Figur angegeben mittels einer 2 cm breiten Klebkante an die Parallelogrammseite angeklebt, wodurch die aus Parellelogrammen zusammengesetzte Stoffbahn mit diagonal laufenden Fäden wieder rechtwinkelig abschließt. Schließlich wird noch am anderen Ende das zuerst zugeschnittene, durch Abschneiden des eben erwähnten Dreieckes verstümmelte Parallelogramm wie in der Figur ersichtlich und dort mit I bezeichnet an der Klebenaht zusammengeklebt, wodurch auch der Anfang der Stoffbahn rechtwinkelig gekantet ist. Vor dem Zusammenkleben läßt man die Kautschuklösung etwas eintrocknen, um größere Klebefähigkeit und bessere Bindekraft zu erzielen. Die Klebenähte müssen mit der Hand vorsichtig festgeklopft und mit einer kleinen eisernen Handrolle geglättet werden. Dann rollt man die Gewebebahn gleichmäßig auf und sorgt dafür, daß wenigstens an einer Seite die Kanten genau übereinanderliegen, alsdann ist das diagonale Gewebe zum Doublieren fertig. Beim Doublieren der diagonalen Stoffe muß die Gewebenaht dicht vor dem Einlaufen in die Walzen des Kalanders vom Arbeiter mit der Hand so geführt werde daß die Naht glatt und ohne Falten zu werfen dur h die Walzen aufdoubliert wird. Sind die Gewebe zusammengewalzt, so werden die Kanten zugeschnitten und bei diagonal doublierten Stoffen die Klebenähte durch Reiben mit Rohgummistückchen von überflüssigem,

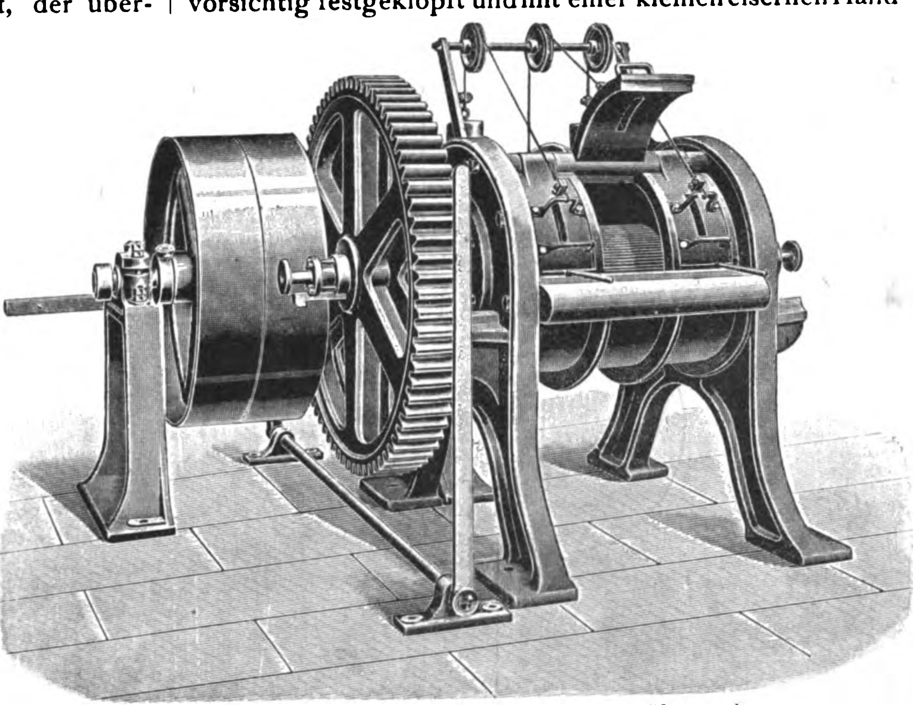


Fig. 15. Mastikator (Heinrich Schirm, Leipzig-Plagwitz).

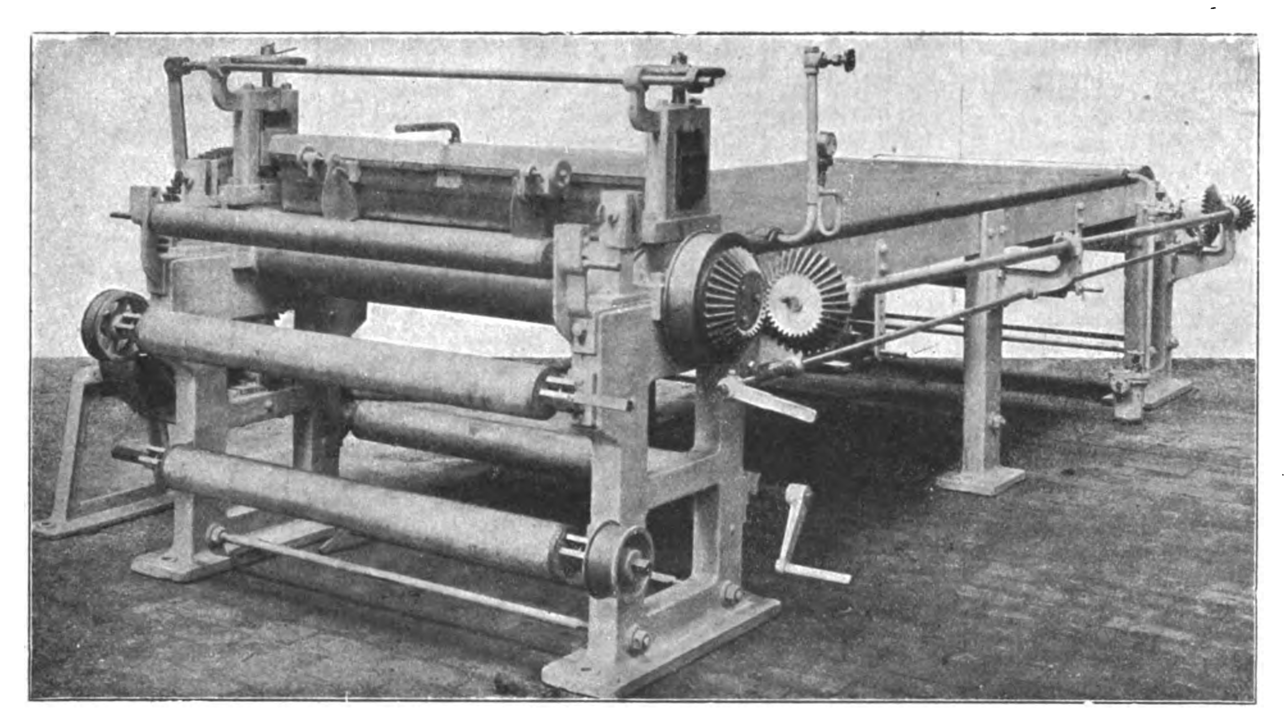


Fig. 16. Spreadingmaschine zum Streichen von Stoffen mit Gummilösung (Paul Troester, Hannover-Wülfel).

herausgequetschten Klebekautschuk befreit. Müssen die doublierten Stoffe noch innen oder außen Gummi erhalten, so werden sie wieder auf die Spreadingmaschine genommen, im anderen Falle werden sie möglichst so-

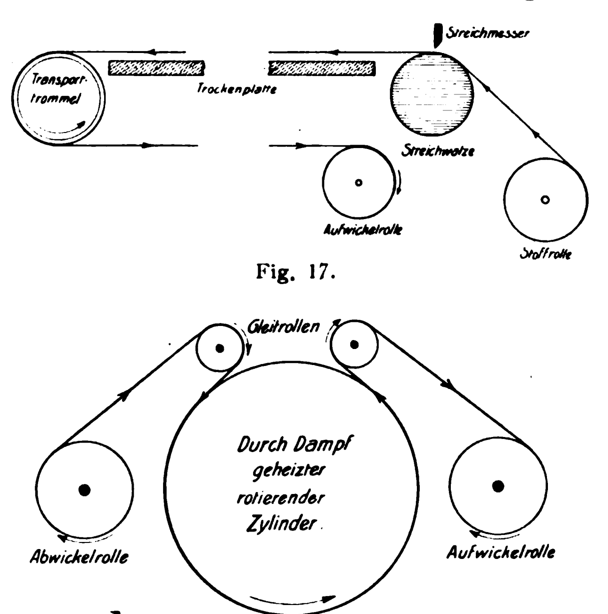


Fig. 17.

Fig. 18. Trockenmaschine.

der Gewebe zu einer Einheit stattfindet, und daß dieses Ganze dann eine höhere Festigkeit habe, als die Summe der Festigkeit der einzelnen Gewebe. Liegen die Fäden parallel zueinander, so zeigen die Schußfäden bei der Dehnung T einen Widerstand $R + R = 2\,R$, die Kettenfäden haben gleichfalls einen Widerstand 2 R. Liegen aber zwei Gewebe unter dem Winkel von 45° übereinander, so leisten die Kettenfäden statt eines Widerstandes von 2 R nur solchen von $R + R \sin. \alpha = R + \frac{R}{\sqrt{2}}$ Man kann nun einwenden, daß die Kettenfäden jedenfalls unter 45° zur Zugrichtung liegen, und der Dehnung ebenfalls einen Widerstand von $\frac{R}{\sqrt{2}}$ entgegensetzen. Der Kettenfaden muß aber auch der Dehnung T_1 in der Richtung der Kette entgegenwirken, so daß seine Wirkung halbiert wird, es bleibt daher als Widerstand in der Richtung T nur eine Wirkung von $R_1 = R + \frac{2\,R}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{2} = R\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$. Da $\sqrt{2}$ größer als 1 ist, so ist der Wert $1 + \frac{1}{\sqrt{2}}$ kleiner als 2 und R_1 bleibt immer kleiner als R_2; in gleicher Weise wirkt dem Zuge T_1 ein Widerstand entgegen, der kleiner ist als 2 R. Die ungleichmäßige Zugbeanspruchung beim Diagonalgewebe bewirkt außerdem eine Verzerrung des ganzen Ballon-

Fig. 19. Fabrikation von gummierten Stoffen (Franz Clouth, Köln-Nippes).

fort der Vulkanisation unterworfen. Die Reißfestigkeit der diagonal doublierten Gewebe ist theoretisch nicht so groß wie die der parallel doublierten, da man nicht damit rechnen darf, daß durch die Kautschukzwischenschicht irgendeine wirkliche Verbindung

stoffes, es bilden sich Falten und vertiefte Stellen in der Ballonhülle und durch die ungleichmäßige Beanspruchung der verschiedenen Fäden wird die Festigkeit des Gewebes nachteilig beeinflußt. Zerreißt man Proben der beiden Gewebearten, so erhält man bei dem parallel

doublierten eine ziemlich gleichförmige und geradlinige Reißbahn, so daß beim Einreißen eines mit solchem Gewebe gefertigten Ballonstoffes das Gas nur langsam aus dem schmalen Riß ausströmen kann. Hingegen zeigt die Reißlinie des diagonalen Gewebes ausgezackte Form, da sie zwei Fadenrichtungen folgt. Aus solchem unregelmäßig gestalteten verhältnismäßig großen Riß eines Ballonstoffes aus Diagonalgewebe kann das Gas schneller und reichlicher entweichen. Allerdings kann bei einer äußeren Verletzung der Ballonhülle der schräg doublierte Stoff nicht so leicht weiterreißen wie bei parallel doubliertem, weshalb für unstarre oder halbstarre Systeme der diagonal doublierte nach anderer Ansicht besser geeignet erscheint. Versuche, die u. a. auch in England über das Verhalten der Ballonmaterialien bei Anwendung verschiedener kombinierter Kräfte mit mehreren Hüllen aus ein- und demselben Gewebe ausgeführt wurden, haben ergeben, daß zwar die auf gewöhnliche Weise ermittelte Spannungsfestigkeit bei Hüllen aus Parallelstoffen doppelt so groß ist wie die der Diagonalstoffe (siehe Berechnung bei dem Paralleldoublieren), daß aber bei einem Kräfteverhältnis 1:1 die Hüllen aus Parallelstoff nicht ganz die Festigkeit besaßen wie die gleichen aus Diagonalstoff gefertigten. Bezüglich der Durchlässigkeit von Wasserstoff ergab sich noch, daß bei gleicher Gummiauflage die Parallelstoffe bedeutend mehr Gas diffundieren ließen als die Diagonalstoffe, so daß, von diesem Standpunkt aus betrachtet, die Ergebnisse auf eine Ueberlegenheit der Diagonalstoffe deuten.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Th. Wolff, Die Konservierung des Holzes. (Zeitschrift Bergbau-Betriebsleiter.)

Das Holz ist äußerst zahlreichen zerstörenden Einwirkungen ausgesetzt, besonders den Angriffen von Bakterien, Sporen, bestimmten Insekten (Holzwurm, Bohrwurm, Mehlwurm). Beim Bergbau sind besonders ungünstige Verhältnisse, denn die dort herrschende feuchtwarme Luft ist der Entwicklung der holzzerstörenden Parasiten sehr günstig und gefährdet das Grubenholz in hohem Maße.

Die Konservierungsmethoden sind je nach Art und Verwendungszweck des Holzes verschieden. Schon die natürliche Dauerhaftigkeit, d. h. die Fähigkeit, den äußeren zerstörenden Einwirkungen mehr oder weniger lange Zeit zu widerstehen, ist bei den verschiedenen Holzarten sehr verschieden; die allergrößte Dauerhaftigkeit weisen Zedern- und Zypressenholz auf, in unserer Zone liefert die Eiche das dauerhafteste Holz, es folgen Kiefer, Fichte, Buche, Weide, Erle, Pappel, Espe und Birke; letztere drei Holzarten sind für Zwecke der Bergwerke nicht verwendbar. Um die Dauerhaftigkeit zu bestimmen, hat man Pfähle verschiedener Holzsorten in die Erde eingerammt, sie während einer Reihe von Jahren belassen und dann nach 5, 8, 10 Jahren das Aussehen verglichen. Auch die Verwendung zu Eisenbahnschwellen gibt ein gutes Bild; die durchschnittliche Dauer solcher Schwellen aus Eiche beträgt 14 bis 16 Jahre, aus Lärche 9 bis 10, Kiefer 7 bis 8, Tanne und Fichte 4 bis 5, Buche 2 bis 3 Jahre; dementsprechend müssen verschiedene Konservierungsmethoden zur Anwendung gelangen. Die Kunst der Holzkonservierung beruht im wesentlichen darauf, der Tätigkeit der Sporen und Bakterien und dadurch der Fäulnis des Holzes entgegenzuwirken, d. h. das Holz in einen Zustand zu versetzen, daß es den schädlichen Pilzen die Lebensbedingungen (Feuchtigkeit, Luft, Wärme) nicht darbietet und so deren Entwicklung und Betätigung unmöglich macht.

In Berührung mit Luft ist feuchtes Holz stets dem Verfaulen ausgesetzt, vollständig trockenes und trocken bleibendes Holz dagegen nicht; Wasser allein, ohne Luftzutritt, erzeugt keine Fäulnis. Das oberflächliche Naßwerden des Holzes ist ziemlich harmlos, gefährlich ist die dauernde, innere, durchdringende Feuchtigkeit, die vorhanden ist, wenn frisch gefälltes, saft- bezw. wasserreiches Holz von Haus aus nicht genügend ausgetrocknet wurde oder wenn das Holz nach dem ursprünglichen Austrocknen doch wieder und dauernd in Feuchtigkeit kommt, ohne die Möglichkeit zu finden, wieder dauernd auszutrocknen.

Ein möglichst vollständiges Austrocknen des gefällten Holzes ist die natürlichste und, sofern hiedurch eine dauernde Trocknung erreicht wird, die beste Konservierung des Holzes. Frisch gefälltes Holz enthält etwa 10 bis 50 Gewichtsprozent Wasser (im Winter 10% weniger als im Sommer, das Kernholz ist trockener als das äußere Splintholz). Meist wird das Holz an der Luft getrocknet, es muß dann etwa ein Jahr liegen und enthält dann immer noch 10 bis 25% Wasser; für Zwecke der Tischlerei und Drechslerei muß das Holz zwei bis drei Jahre trocknen. Schneller und vollständiger ist das künstliche Trocknen durch erhitzte Luft; man bringt das Holz in entsprechende Räume, die man mittelst stark heizender Oefen erwärmt (Holzabfälle werden als Feuerungsmaterial verwendet); man läßt auch den Rauch des Feuers einströmen, da die Verbrennungsgase antiseptisch wirken. Dieses Verfahren erfordert einige Wochen, auch Monate. — Das getrocknete Holz wird durch einen Anstrich gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützt; hiezu benutzt man Leinöl, Firnis, Leinölfirnis, Oelfarbe, Rohparaffin, Teer etc.; sehr empfohlen wird eine Mischung von 2 Vol. Steinkohlenteer und 1 Vol. Holzteer, die mit etwas Kolophonium aufgekocht und mit 4 Vol. trockenem Aetzkalk zusammengerührt wird; dieser Anstrich widersteht gut der Einwirkung der Sonne.

René trocknet — statt mit Luft — mit reinem Sauerstoff bezw. mit Ozon; das Verfahren wird für die Klavier-Industrie angewandt, wo man ein möglichst gut präpariertes Holz braucht.

Eine weitere Art der Holzkonservierung besteht darin, die Saftbestandteile des Holzes, welche den fäulniserregenden Pilzen und Sporen als Nahrung dienen, zu entfernen, so daß sich die Parasiten in derart behandeltem Holze nicht aufhalten oder entwickeln können; man kann dies durch Einlegen des Holzes in kaltes, fließendes Wasser erreichen; doch dauert dies ziemlich lange, Baumstämme müssen mehrere Sommer im Wasser liegen, ehe sie ausgelaugt sind. — Eine wirksame und schnelle Methode der Saftentfernung besteht darin, daß man das Holz in dazu besonders eingerichteten Kästen aus starken Bohlen etwa 60 Stunden der Einwirkung von Dampf aussetzt; derart behandeltes Holz ist etwa 5 bis 10% leichter wie ungedämpftes, von hellerem Klang und zeigt eine dunklere, über die ganze Masse gleichmäßig verteilte Färbung; auch wirft es sich nicht, nimmt langsamer Feuchtigkeit auf und trocknet schneller wie gewöhnliches Holz.

Eine andere Konservierungsmethode besteht darin, das Holz bis zur Braunfärbung zu dörren; hieher gehört auch das — besonders in Frankreich ausgeübte — Ankohlen (Karbonisieren) des Holzes, besonders von Telegraphenstangen, soweit solche mit dem Erdreich in Berührung kommen.

Verhältnismäßig teuer, aber gut ist die Durchdrängung von — zuvor gut getrocknetem — Holz mit Harz- und Fettstoffen (Wachs, Paraffin, Talg, Leinöl, Lösungen von Harzen in Oel usw.) der Möbelbau, auch die Parkett-Industrie macht hiervon Gebrauch; derart konserviertes Holz wirft sich nicht.

Für den Massengebrauch (Bauhölzer, Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen, Grubenholz, Holz für Weg- und Wasserbau) sind die angeführten Mittel zu teuer; man verwendet hier als wirksamen Schutz gegen die fäulniserregenden Parasiten zwei Klassen von Substanzen; 1. Metallsalze (wie $CuSO_4$, $FeSO_4$, $HgCl_2$ und besonders $ZnCl_2$); 2. antiseptisch wirkende ölige Substanzen (Buchenholzteer-Kreosot, Tee öl).

1. Imprägnierung mit Metallsalzen. a) Kyanisieren, von J. Howard Kyan im Jahre 1832 erfunden; erfolgt mit Quecksilbersublimat. Die völlig zugeschnittenen Hölzer werden in hölzerne Kästen (ohne Eisenteile) mit der Imprägnierungsflüssigkeit ($^2/_3$%ige Lösung von $HgCl_2$) gelegt und mehrere Tage darin belassen (eingesumpft); Nadelholz läßt man 8—10 Tage, Eichenholz 12—14 Tage in der Flüssigkeit; das $HgCl_2$ dringt in die äußeren Schichten des Holzes ein und verhindert so das Eindringen und die Tätigkeit der Fäulniserreger. Das Verfahren kostet etwa 9 Mark pro Kubikmeter; es wird besonders für Telegraphenstangen angewandt; für Wohnungen etc. verbietet es sich wegen der Giftigkeit des $HgCl_2$.

b) Paynisieren, 1841 von Payne vorgeschlagen. Man verwendet zwei Salze, die bei ihrem Zusammentreffen im Holz sich unlöslich verbinden, wodurch das Wiederauswaschen der eingedrungenen Imprägnierungsflüssigkeit verhindert und zugleich auch Farbe, Schwere, Härte und Polierfähigkeit des Holzes sehr günstig beeinflußt werden; paynisiertes Holz kann durch Polieren einen fast metallischen Glanz annehmen; man imprägnierte mit Eisenvitriol in Verbindung mit Kalklösung oder Schwefelbaryum. Das Verfahren ist jedoch nur bei kleineren Holzstücken anwendbar und daher ohne große praktische Bedeutung.

c) Boucherisieren, von dem Arzt Boucherie 1841 angegeben, auf Kupfervitriol beruhend. In frisch gefällte und an der Rinde möglichst unbeschädigte Stämme, die an der Hirnfläche mit einer möglichst luftdichten Kappe versehen sind, läßt man aus etwa 10 m hoch gelegenen Bottichen einprozentige $CuSO_4$-Lösung unter



Gefällsdruck eindringen gegen das Hirnende des Stammes, so daß sie nur in die Poren des Holzes eintreten; nirgends aber seitlich austreten kann. Auf diese Weise dringt die Lösung vom Hirnende aus durch den ganzen Stamm hindurch, wobei der Zellsaft durch die Lösung verdrängt wird und am anderen Ende des Stammes abfließt. Erscheint auch an diesem Ende die blaue Imprägnierungsflüssigkeit, so ist die Imprägnierung vollendet (bei langen Stämmen event. auch Imprägnierung vom Einschnitt in der Mitte aus). Da das Kernholz unberührt bleibt und nur das äußere Splintholz (und auch dieses unvollständig) durchtränkt wird, so wird im Laufe der Jahre das Imprägnierungsmittel wieder ausgelaugt. — Das Verfahren wird mit gutem Erfolg für Telegraphenstangen angewandt und konserviert etwa für eine Zeit von 13 Jahren.

d) Burnettisieren, 1838 von Burnett angegeben, beruht auf Verwendung von Zinkchlorid und hat sowohl hinsichtlich seiner Erfolge wie auch seiner Anwendung praktisch die weitaus größte Bedeutung erlangt, besonders da $ZnCl_2$ sehr billig ist. — Die vollständig zugerichteten Hölzer werden auf einen Wagen gepackt, der genau in den mächtigen Imprägnierungszylinder hineinpaßt und in diesem auf Schienen läuft; nach dem Hineinbringen des Holzes wird zunächst Wasserdampf in den Zylinder geleitet und das Holz etwa drei Stunden lang unter einem Druck von 1½ Atmosphäre gedämpft.

Nach dem Dämpfen treten gewaltige Luftpumpen in Tätigkeit, durch welche die in dem Zylinder und ebenso die im Innern des Holzes befindliche Luft ausgepumpt wird, was mehrere Stunden beansprucht. Bei entsprechendem Vakuum wird eine einprozentige kalte $ZnCl_2$-Lösung in den Zylinder geleitet und im Verlaufe längerer Zeit unter Druck von 8—10 Atmosphären in das Holz hineingepreßt, wobei die verschiedenen Holzarten je nach der Porosität verschiedene Mengen aufnehmen. — Derart behandeltes Holz hält 10—12 Jahre, das Verfahren wird z. B. für Eisenbahnschwellen viel benutzt. Infolge der Löslichkeit des $ZnCl_2$ findet durch Regen, Schnee etc. allmähliches Auslaugen statt, Zusatz von Teeröl ist ziemlich wirkungslos. Uebrigens ist das $ZnCl_2$ sehr hygroskopisch, hält dadurch das Holz stets feucht, wodurch die mechanische Abnutzung erleichtert und die Festigkeit vermindert wird.

2. Imprägnierung mit Teeröl (von Bethel 1838 zuerst empfohlen). Der Wert des Teeröls als Imprägnierungsmittel besteht einerseits in seiner starken antiseptischen Wirkung, andrerseits darin, daß es vom Wasser nicht wieder ausgelaugt wird und gleichzeitig das Eindringen von Wasser in das imprägnierte Holz verhindert.

a) Das Rütgerssche Oelerhitzungsverfahren beruht darauf, dem Holz in einem Vakuum zunächst einen erheblichen Teil seines Wassers zu entziehen, worauf ihm das auf 110° erhitzte Oel unter 6—8 Atmosphären Druck eingepreßt wird, wobei Eichenholz bis zu 100, Buchen- und Kiefernholz bis zu 325 kg des Imprägnierungsmittels aufnimmt. Der Schutz ist nachhaltiger wie bei $ZnCl_2$, da kein Auslaugen durch Wasser stattfindet. Das Verfahren hat sich für Wasserbau, Brückenbelaghölzer, Holzpflaster etc. sehr bewährt. Mit Teeröl imprägnierte Telegraphenstangen zeigten eine Lebensdauer von 20—30 Jahren, Eisenbahnschwellen zeigten nach 20 Jahren kaum eine Spur von Fäulnis und mußten lediglich wegen mechanischer Abnutzung ausgewechselt werden. Mit Teeröl imprägnierte Schwellen und Stangen werden von allen holzfressenden Insekten gemieden und weder von der Bohrmuschel, dem Pfahlwurm und Bohrkäfer, noch von Termiten angegriffen. — Die Nachteile der Teerölimprägnierung bestehen in dem schlechten Aussehen, dem unangenehmen Geruch und der Kostspieligkeit des Verfahrens.

b) Teeröl-Sparverfahren von Rüping; das nach dem vorigen Verfahren eingepreßte Teeröl wird nach der Imprägnierung zum größeren Teile wieder herausgetrieben und zwar durch Absaugen des Oeles mittelst Vakuum. Hiebei bleibt nur soviel von dem Imprägnierungsmittel in dem Holz zurück, um die Zellwandungen mit einer dichten Teerölschicht zu bedecken, was für die Konservierung genügt; Eichenholz enthält dann nur noch etwa 45, Kiefernholz 65 und Buchenholz 140 kg Teeröl pro Kubikmeter. Dieses Verfahren hat entschieden eine Zukunft, besonders wo es auf eine möglichst lange Haltbarkeit und Lebensdauer des Holzes ankommt. Für begrenzte Lebensdauer, wie bei Holzverwendung im Bergbau, genügt die billigere Imprägnierung mit Metallsalzen.

Neuere Methoden verwenden als Metallsalze: naphthalinsulfosaures Zink, Kieselfluornatrium, andere fluorhaltige Salze, auch schwefelsaures Eisen und schwefelsaure Tonerde; bei den letzteren setzt man (nach Wolmann) jetzt Fluornatrium und Ammonazetat zu, um freiwerdende Schwefelsäure unschädlich zu machen. Das Verfahren ist billig und für die hier in Betracht kommenden Zwecke ausreichend.

Neuerdings wird ammoniakalische Kupferlauge von bestimmter Stärke als Imprägnierungsmittel empfohlen; genügende Erfahrung hierüber liegt noch nicht vor.

Feuerschutzmittel des Holzes seien anhangsweise noch erwähnt. In erster Linie steht Wasserglas; man trägt Lösungen von Wasserglas mehreremale auf Holz auf, wodurch Kieselsäure im Holz abgeschieden wird, die letzteres längere Zeit und selbst bei starker Hitze gegen Verbrennung bezw. Flammenbildung schützt; empfohlen wird eine Mischung von 35% Wasserglas, 35% Schwerspat, 1—2% Zinkweiß und 28% Wasser. — Sehr wirksam soll auch die Imprägnierung des Holzes mit Alaun gegen Feuer schützen.

-s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. P. 259192 Kl. 12d vom 28. XII. 1911, Zus. z. D. R. P. 257600 vom 28. X. 1911. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Dihalogenkohlenwasserstoffen. Das Hauptpatent (vergl. Kunststoffe III. Jahrgang, Seite 156) betrifft die Darstellung von Dihalogenisopentan durch Behandeln von Monohalogenisopentan in Dampfform mit Chlor. Es wurde gefunden, daß sich auch die Homologen des 2-Halogen-2-methylbutans, z. B. die tertiären Monochlorderivate des Isobutans, Isohexans. Isoheptans usw. bei der gleichen Behandlung mit Leichtigkeit in Dihalogenverbindungen überführen lassen, welche zu Homologen des Isoprens in naher Beziehung stehen und dadurch technisches Interesse bieten. Um Zersetzungen unter Abspaltung von Salzsäure zu vermeiden, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, sowohl in vorliegenden Fällen als bei dem Verfahren des Hauptpatentes unter vermindertem Druck zu arbeiten, wodurch die Temperatur der Dämpfe in dem Reaktionsgefäß herabgesetzt wird. S.

D. R. P. 259248 vom 11. VI. 1912. Dr. E. Berl in Brüssel. Verfahren zur Herstellung von zur Kunstseide-, Tüll- und Filmserzeugung und zu plastischen Massen geeigneten Pseudolösungen von Zellulose oder ihr nahestehenden Derivaten. Es ist bekannt, daß Schwefelsäure gewisser Konzentration auf Zellulose und die ihr nahestehenden Produkte eine quellende und lösende Wirkung auszuüben vermag. Man hat von dieser Eigenschaft bei der Herstellung des Pergaments, bei der sauren Merzerisation usw. Gebrauch gemacht. Langhans (Patentschrift 72572) hat versucht, die lösende Wirkung der Schwefelsäure auf Zellulose zur Herstellung von spinnbaren und gießbaren Massen heranzuziehen. Arbeitet man nach der in dieser Patentschrift wiedergegebenen Vorschrift, so erhält man sehr rasch dünnflüssig werdende Massen, in denen sich reichlich Teile unangegriffener Zellulose befinden. Die Filtration derartiger Produkte erweist sich infolgedessen als schwierig durchführbar. Nimmt man die Koagulation, wie in der Patentschrift angegeben, mit Wasser vor, so erhält man Produkte von höchst geringer Festigkeit. Im Gegensatze hierzu lassen sich wertvolle Quellungen und Lösungen bei Verwendung von Zellulose oder ihr nahestehender Derivate erzeugen, die zur Herstellung von Kunstfäden, künstlichem Tüll, Films und plastischen Massen geeignet sind, wenn man bei der Quellung auf die stete Einhaltung tiefer Temperaturen bei Anwendung von Schwefelsäure bestimmter Konzentration (60 bis 77 Prozent H_2SO_4-Gehalt) bedacht ist. Es wird unter diesen Bedingungen die abbauende und wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure auf die Zellulose auf ein praktisch unschädliches Maß beschränkt. Naturgemäß wird dieser vorteilhafte Einfluß tiefer Temperatur aufrechterhalten werden müssen während des Vorganges der Koagulation. Andernfalls tritt die abbauende Wirkung der Schwefelsäure in den Vordergrund und die erhaltenen Produkte ermangeln der Festigkeit. Es hat sich gezeigt, daß die Koagulationstemperatur ungefähr die gleiche wie die Quellungstemperatur oder noch tiefer sein muß, um zu wertvollen Stoffen zu gelangen. Es kommen demnach als koagulierende Stoffe solche in Betracht, welche auf die notwendige tiefe Temperatur (im Minimum — 10° C. oder noch tiefer) abgekühlt werden können. Als vorteilhaft erweisen sich aliphatische Alkohole, wie Methylalkohol, Aethylalkohol und deren wässerige Lösungen, Lösungen von Sulfaten (wie Ammonsulfat), von Phosphaten, ferner verdünnte Schwefelsäuren, deren Schmelzpunkt — 10° nicht übersteigt. Es wird z. B. 1 Teil gekühlter, getrockneter und feinst zerfaserter Baumwolle in einem Knetapparat mit 12 Teilen Schwefelsäure von 74 Prozent H_2SO_4 bei einer Temperatur von etwa — 15° durchgeknetet und einige Zeit der Ruhe überlassen. Es erfolgt die Bildung einer viskosen Masse, welcher im Vakuum die eingeschlossene Luft entzogen werden kann. Nach erfolgter Filtration wird die Koagulation durch Eintragen in auf — 20° gekühlten 50prozentigen Alkohol bewirkt. S.

Britisches Patent 20977 vom Jahre 1911. Dr. Henry Dreyfus in Basel. Verfahren zur Herstellung von Zellulosederivaten und ihren Umwandlungsprodukten. Nach der vorliegenden Erfindung werden Zellulosefettsäureester und besonders Zelluloseazetate, die unlöslich oder schwerlöslich in Chloroform, aber löslich in Alkohol-Chloroform sind, aus Zellulose oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten hergestellt. Die Zellulose oder ihre Umwandlungsprodukte werden vorzugsweise bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln wie Eisessig oder in Suspension mit 10 pCt. oder weniger vom Gewicht der Zellulose an Schwefelsäure als Kondensationsmittel behandelt mit der weiteren Maßgabe, daß auf 1 kg Zellulose oder Zellulosederivate 1,8—3 kg Essigsäureanhydrid verwendet werden. Wenn statt des Essigsäureanhydrids Azetylchlorid oder andere Säureanhydride benutzt werden, so werden die entsprechenden anderen Molekularverhältnisse angewendet. Wird die Menge des Kondensationsmittels erhöht, z. B. auf 20 pCt., so wird die Menge des Azetylierungsgemisches um einen Betrag erhöht, der das Vierfache der angewendeten Schwefelsäure nicht übersteigt. Die Erhöhung der Kondensationsmittelmenge erhöht die qualitative und quantitative Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln bis zu einem gewissen Grade. Weiter wurde gefunden, daß der Feuchtigkeitsgrad

der Zellulose von Wichtigkeit ist im Verhältnis zu der angewendeten Menge Schwefelsäure, je mehr Schwefelsäure vorhanden ist, desto geringer muß der Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Zellulose sein. Unterwirft man Zelluloseester und besonders die in Chloroform unlöslichen oder schwerlöslichen, aber in Alkohol-Chloroform oder in Alkohol-Tetrachloräthan löslichen Zelluloseazetate der Behandlung mit verdünnten anorganischen oder organischen Säuren oder läßt man die Reaktion in dem Azetylierungsgemisch weiter gehen mit oder ohne Zusatz von Wasser, Säuren oder Mischungen davon oder von anderen Mitteln und unterbricht man die Reaktion, wenn die gewünschten Umwandlungen oder Uebergänge erreicht sind, so wird eine Reihe Zellulosederivate erhalten, die durch ihre Löslichkeiten verschieden sind. Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln wird im Verhältnis der Länge der Reaktion abgeändert. S.

Britisches Patent 20978 vom Jahre 1911. Dr. Henry Dreyfus in Basel. Herstellung von Zelluloseestern, die löslich in Chloroform sind, und von Umwandlungsprodukten von Zelluloseestern, die unlöslich oder schwerlöslich in Choroform sind. Es wird vorzugsweise mit 10 pCt. oder weniger Schwefelsäure gearbeitet, berechnet auf das Gewicht der angewendeten Zellulose. Die Menge Essigsäureanhydrid wird geringer genommen als in dem D. R. P. 159 524 vom 2. VIII. 1901 und man nimmt ungefähr 3—3,5 kg Essigsäureanhydrid auf 1 kg trockener Zellulose. Vermehrt oder vermindert man die Menge der verwendeten Schwefelsäure, so erhöht oder vermindert man die Menge Essigsäureanhydrid. Bei Verwendung geeigneter Verdünnungsmittel wird die Reaktion in Suspension ausgeführt. Auch hier werden durch Behandlung mit verdünnten organischen oder anorganischen Säuren, sauren Salzen oder Gemischen davon die Löslichkeitsverhältnisse der Produkte abgeändert. S.

Französisches Patent 449605. E. I. Dupont de Nemours Powder Company. Verbesserungen in der Herstellung organischer Lösungsmittel. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Kondensationsprodukten von Aldehyden mit Ketonen, besonders auf die Kondensation von 2 Molekülen Azetaldehyd untereinander zur Bildung von Azetaldol. Diese Kondensation wurde bisher ausgeführt unter Verwendung von Metallsalzen wie Karbonaten, Zyaniden und Sulfiten. Diese Verbindungen wirken nur langsam, die Menge der gebildeten Kondensationsprodukte ist nur gering und ihre Isolierung aus den wässerigen Lösungen ist langwierig und kostspielig. Metallhydroxyde konnte man nicht anwenden, weil sie zur Bildung von Aldehydharzen Veranlassung gaben. Es wurde nun gefunden, daß diese Harzbildung auf der Anwesenheit von Wasser beruht. Verwendet man andere Lösungsmittel, z. B. Kohlenwasserstoffe wie Gasolin, so können Aetznatron oder Aetzkali verwendet werden, ohne daß Harzbildung eintritt. Man löst z. B. Azetaldehyd in Gasolin und kühlt auf etwa 10°. Man trägt dann ein kleines Stück Aetzalkali ein. Nach einigen Augenblicken tritt die Kondensation ein und Azetaldol bildet sich an der Oberfläche. Da es unlöslich in Kohlenwasserstoff und schwerer als dieser ist, so sammelt es sich am Boden des Gefäßes ein. Nach vollendeter Reaktion werden die Flüssigkeiten getrennt. Das Azetaldol siedet bei 20 mm Druck bei 80—85° C. S.

Französisches Patent 450886. Société Debauge et Cie. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseazetat. Bei dem Herstellungspreis der Zelluloseazetate ist das Essigsäureanhydrid der wichtigste Posten, es ist daher von Interesse, davon nur die gerade notwendige Menge zu verwenden und ein Verfahren zu beutzen, welches gestattet, das Anhydrid als solches und nicht verdünnt als Essigsäure wiederzugewinnen. Diese Ersparnis bei der Herstellung der Azetate wird nach der vorliegenden Erfindung in folgender Weise erreicht: Statt wie bisher das Azetylierungsgemisch in Wasser zu gießen, wodurch das noch vorhandene Anhydrid in Essigsäure übergeht, wird hier in Gegenwart eines Körpers gearbeitet, der das Zelluloseazetat fällt, aber das Essigsäureanhydrid und die Essigsäure löst, also nicht verdünnend wirkt. Solche Körper sind Benzol, Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlestoff usw. Unter ihnen wird man diejenigen auswählen, deren Siedepunkte so liegen, daß eine einfache Destillation das Lösungsmittel, die Säure und das Essigsäureanhydrid zu trennen gestattet. Das Essigsäureanhydrid siedet bei 138°, die Essigsäure bei 118°, das Benzol bei 80° C., es entspricht also dieser Bedingung. Man erhält bei dem Verfahren das Azetat nicht in schwer auswaschbaren Klumpen, sondern fein verteilt als Pulver, das sich leicht auswaschen läßt. Das Benzol usw. dient hier nur dazu, die Koagulation des Zelluloseazetats zu bewirken, wenn die Azetylierung vollständig fertig ist. Dadurch unterscheidet sich das Verfahren von denen, bei welchen dem Azetylierungsgemisch aus Anhydrid und Essigsäure eine bestimmte Menge Benzol zugesetzt wird, um ein Azetat zu erhalten, das den faserigen Zustand der Baumwolle mehr oder weniger behalten hat. S

Französisches Patent 447974. L. Lilienfeld. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseäthern und ihren Derivaten. Das Verfahren betrifft die Herstellung von Zellulosederivaten, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Alkoholradikale ersetzt sind. Dieser Ersatz wird dadurch bewirkt, daß z. B. anorganische Säureester auf Zellulose, ihre Umwandlungsprodukte oder Derivate in Gegenwart freier oder mit den Zellulosekörpern verbundener basischer Stoffe zur Einwirkung gebracht werden. Man verdünnt z. B. 3,750 Gewichtsteile roher Viskose, die ungefähr 500 Gewichtsteile Zellulose und ungefähr 130 bis 200 Gewichtsteile Aetznatron enthält, mit 3,750 Gewichtsteilen Wasser und erhitzt unter Rühren auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Gerinnung. Man wäscht die festgewordene, in kleine Teile zerteilte Masse in fließendem Wasser sorgfältig aus, zerreibt und preßt auf 5,000 Gewichtsteile ab. Dann löst man in 1,000 Gewichtsteilen Natronlauge von 50 pCt. und befreit durch Kolieren von ungelösten Teilen. Zu 1,200 Gewichtsteilen der Lösung, die 100 Gewichtsteile Zellulose oder Hydrozellulose und 100 Gewichtsteile Aetznatron enthält, setzt man 100—400 Gewichtsteile Natronlauge von 30 pCt., rührt gut durch und erhitzt auf mäßige Temperatur. Dann setzt man in kleinen Anteilen 200 Gewichtsteile Diäthylsulfat zu und erhitzt, falls es nötig ist, noch einige Zeit. Die trübe Reaktionsmasse verdünnt man mit warmem Wasser und macht sie mit verdünnter Schwefelsäure sauer, der gebildete Aether scheidet sich dann ab. Man sammelt ihn auf einem Heißwassertrichter und wäscht gründlich mit heißem Wasser aus. Man trocknet dann im Vakuum oder in der Wärme oder an der Luft, u. a. nach Behandlung mit Alkohol. Zur Reinigung kann man den Aether in kaltem Wasser lösen und wieder mit Alkohol fällen, oder ihn, eventuell mit Salzlösungen, erhitzen. Der erhaltene Aethyläther ist ein weißer, pulveriger oder flockiger Körper, der sich leicht in kaltem Wasser, Ameisensäure, wässeriger Essigsäure und wässerigem Pyridin löst, aber unlöslich ist in Alkobol und warmem Wasser. Man kann auch mehrere Alkoholreste in das Zellulosemolekül einführen, auch kann die Anzahl der eingeführten Alkoholradikale durch Abänderung der Menge der onorganischen Ester und der Versuchsbedingungen abgeändert werden. Die Eigenschaften der erhaltenen Aether weichen erheblich voneinander ab. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der Aether, die größer ist als die der bekannten Zellulosederivate. Bemerkenswert sind weiter die Weichheit, die Widerstandsfähigkeit gegen chemische und physikalische Einflüsse der Aether, die Härte und Festigkeit der aus ihnen dargestellten Häute, Platten, Films, Fäden, plastischen Massen usw. Ferner sind die Aether unentzündlich oder nur schwach entzündlich. S.

Französisches Patent 450890. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) und A. Loose. Verfahren zur Azetylierung von Zellulose und ihren Umwandlnngsprodukten. Das Verfahren wird unter Benützung von Hydrazin- oder Hydroxylaminsulfat ausgeführt. Man tränkt z. B. 20 Teile Zellulose mit einer Lösung von 2 g Hydrazinsulfat und trägt sie nach dem Trocknen ein in ein Gemisch von 100 Teilen Essigsäure und 100 Teilen Essigsäureanhydrid. Beim Erhitzen erweicht die Zellulose rasch. Nach ungefähr 4—6 Stunden ist die Gelatinierung vollständig. Das erhaltene Azetat kann nach den bekannten Methoden z. B. durch Fällen mit Wasser isoliert werden. Die bei der Azetylierung erhaltenen Azetatlösungen sind fast farblos, sie haben eine hohe Viskosität und sind sehr geeignet zur Verarbeitung auf Kunstseidefäden, Films usw. S.

Französisches Patent 16655, Zusatz zum französischen Patent 436590. Antoine Boisson. Verfahren zum Koagulieren der Zellulosexanthogenatlösung. In dem ersten Zusatz (vergl. Kunststoffe II. Jahrgang, 353) war gesagt, daß das angewendete Sulfat beliebig sein könnte und die Säure eine andere als Schwefelsäure. Die vorliegende Erfindung bezweckt, die Arbeitsweise zu präzisieren nach den angewendeten Fällungsbedingungen. Wird die Base des Sulfates durch das Natron des Xanthates ersetzt, so muß dieses Sulfat das erste Bad bilden und die Säure das weitere Bad. Man kann so als erstes Bad Ammoniumsulfat anwenden und als zweites Bad Salzsäure. Wird ein Sulfat mit fixer Base verwendet, vor dem Natron des Xanthates, so fällt das zweite Bad weg und man arbeitet mit einer Mischung von Säure und Salz. Man kann auch eine Mischung von Salzsäure und Natriumsulfat anwenden. Man kann auch zwei ähnliche Bäder nacheinander benutzen. S.

Französisches Patent 448072. A. Wohl. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseestern. Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von Azetylzellulosen und entsprechenden Zelluloseestern wurde bisher die lufttrockene oder getrocknete oder die befeuchtete Zellulose in das Esterifizierungsgemisch aus Säureanhydrid, Katalysator und event. Lösungsmittel oder indifferentem Mittel eingeführt. Um zu einer gleichmäßigen Einwirkung auf die Zellulose und zu gleichmäßigen Produkten zu gelangen, wird gemäß der vorliegenden Erfindung die Zellulose mit Eisessig imprägniert und in diesem Zustande behandelt oder die Mischung wird auf eine fast trockene Masse abgepreßt, die 110—130 Teilen auf 100 Teile angewendeter Zellulose entsprechen. Die Masse enthält so Essigsäure statt hygroskopisch fixierten Wassers. In beiden Fällen ist der Angriff der feinen Teile der Faser durch das Esterifizierungsgemisch erleichtert und man vermeidet zugleich eine heftige Reaktion, die von Wärmeentwicklung bei der Berührung von Wasser und Anhydrid begleitet ist. Demgegenüber spielt die Gleichmäßigkeit der Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid, auf die man bisher Wert gelegt hat, eine untergeordnete Rolle, weil sie sich viel schneller durch mechanische Mittel, z. B. ein leichtes wiederholtes Pressen, erreichen läßt als die chemische Reaktion einsetzt. Vornehmlich setzt man einen Katalysator zu der Essigsäure, der sich also gleichzeitig mit ihr gleichmäßig verteilt. Man arbeitet z. B. mit Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur und versetzt es unter Umständen mit einer geringen Menge Mineralsäure, um die Alkalisalze der Zellulose zu neutralisieren. Ist die Masse zusammengepreßt gewesen, so kann

man, um nicht mehr Anhydrid anzuwenden als notwendig ist, und doch die Masse bequem und gleichmäßig zu imprägnieren, einen Ueberschuß davon nehmen und ihn durch schwaches Pressen entfernen. Statt des Eisessigs kann man auch andere Flüssigkeiten benutzen, die sich mit dem hygroskopischen Wasser der Zellulose und dem Esterifizierungsgemisch mischen. Man bringt z. B. 1 Teil Baumwollzellulose in 3 Teile Eisessig und bewirkt eine vollständige Durchdringung dadurch, daß man mehrmals leicht zusammendrückt und mit dem Druck nachläßt. Statt des Eisessigs kann ein Gemisch gleicher Teile Essigsäure, Ameisensäure und Azeton benutzt werden oder 2 Teile des einen und 1 Teil des anderen dieser Mittel. Nach vollständiger Imprägnierung preßt man die Masse ab bis auf das 1,2—1,4 fache der angewendeten Zellulose. Man bringt die so behandelte Masse unter sorgfältigem Kühlen, so daß die Temperatur nicht über 15—20° steigt, in 3,5 Teile Essigsäureanhydrid, in dem man vorher 1—1,5 Teile gepulvertes Chlorzink gelöst hat. Das Chlorzink kann auch später zugesetzt werden und gibt ungefähr dasselbe Resultat, oder es kann zu dem Anhydrid gesetzt und die präparierte Zellulose eingebracht werden, ehe das Chlorzink vollständig in Lösung gegangen ist. Ist das Chlorzink vorher gelöst, so ist die Veresterung in 6—12 Stunden bei 25° vollendet. Die Löslichkeit kann vermehrt werden durch Zusatz von 2 Teilen Ameisensäure von der Dichte 1,2 und Digerieren der Mischung bei Zimmertemperatur. Liefert die Zellulose bei der Verbrennung eine stark alkalische Asche, so setzt man der zur Imprägnierung dienenden Essigsäure usw. das Doppelte der zur Neutralisation der Asche erforderlichen Menge Mineralsäure zu. Die weitere Behandlung besteht darin, daß man der vollständig veresterten Masse 2—4 Teile Wasser auf 1 Teil Zellulose zusetzt und energisch durchrührt, komprimiert, wäscht und trocknet. S.

Französisches Patent 449253. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Neue Derivate der Zellulose und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Erfindung beruht auf der Feststellung, daß unter den Nitrozellulosen solche sind, die die Herstellung von Derivaten gestatten, welche gleichzeitig den Rest einer organischen Säure wie Ameisensäure oder Essigsäure enthalten. Diese als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren dienenden Nitrozellulosen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie wenig Stickstoff enthalten und in Eisessig und Essigsäureanhydrid unlöslich sind. Läßt man auf solche stickstoffhaltigen Zellulosederivate Ameisensäure oder das Anhydrid einer organischen Säure in Gegenwart einer katalytisch wirkenden Substanz wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, einer Sulfo- oder Sulfinsäure, von Halogenen oder Chlorzink in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels einwirken, so erhält man die neuen Derivate, die in der Reaktionsmasse oder nach Isolierung hydrolysiert werden können. Die neuen Produkte eignen sich zur Herstellung von photographischen Films, plastischen Massen, Firnissen und Ueberzügen. Sie besitzen eine Beständigkeit, wie man sie bei Azidylderivaten der Zellulose nicht kennt. Es werden z. B. 100 Teile stickstoffhaltiger Zellulose, die durch Einwirkung eines Salpeter-Schwefelsäuregemisches mit 34 pCt. Wasser auf Zellulose erhalten ist, eingetragen in ein Gemisch aus 400 Teilen Eisessig, 200 Teilen Essigsäureanhydrid und 3 Teilen Schwefelsäure. Läßt man die Masse bei gewöhnlicher Temperatur reagieren, so erhält man eine klare Lösung, im Notfalle erhitzt man etwas. Das Reaktionsprodukt wird in der üblichen Weise isoliert, z. B. durch Eingießen in Wasser. Im Bedarfsfalle kann es hydrolysiert werden. Auch gemischte Säureester sind herstellbar. S.

Franz. P. 450193. B. Borzykowski. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Bei der Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, die zur Herstellung künstlicher Zelluloseprodukte dienen, ist es wünschenswert, daß die Lösung möglichst wenig Ammoniak enthält, denn das Ammoniak übt auf die Eigenschaften des Produktes einen schädlichen Einfluß aus und muß aus den Produkten entfernt werden. Andererseits muß eine bestimmte Menge Ammoniak in der Lösung vorhanden sein, damit Kupfer und Zellulose in Lösung gehalten werden, auch nimmt die Lösungsfähigkeit der ammoniakalischen Kupferlösung für Zellulose mit dem Kupfergehalte zu. Das vorliegende Verfahren dient nun dazu, in der gewohnten Weise hergestellte Kupferoxydammoniaklösungen soweit als möglich mit Kupfer anzureichern, ohne ihren Ammoniakgehalt zu erhöhen. Das einfachste Mittel zu diesem Zwecke wäre, der Lösung eine größere Menge Kupferhydroxyd zuzusetzen, aber dieses löst sich nur sehr wenig in der Lösung und bleibt zum größten Teile ungelöst. Es wurde nun gefunden, daß man diese Anreicherung dadurch erreichen kann, daß man das Hydrat in der Lösung selbst entstehen läßt, das sich dann leicht löst. Man fügt zu der anzureichernden Lösung Kupfersulfat und eine äquivalente Menge Alkali in wässeriger Lösung, es bildet sich dann nach bekannter Reaktion Alkalisulfat und Kupferhydroxyd und dieses löst sich sofort in der Kupferlösung auf. In einem Mischgefäß mischt man 50 Teile ammoniakalisches Kupferoxydammoniak vom spez. Gew. 1,000—1,004 mit 17 Teilen wässeriger Kupfersulfatlösung (27 g im Liter) und gibt 10 Teile Natronlauge von 15% zu. Nach kurzem Rühren setzt man zu 800 Litern dieser Lösung ungefähr 107 kg trockene, lockere Zellulose. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. P. 259816 Kl. 29b vom 21. X. 1910. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur kontinuierlichen oder nur beschränkt unterbrochenen Herstellung von Zellulosefäden. Die österreichische Patentschrift 35269 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von künstlichen Textilfäden aus wässerigen Zelluloselösungen. Das Verfahren leistet ausgezeichnete Dienste bei der früher ausschließlich geübten Fällung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen in Schwefelsäure und macht die dabei bislang verwendeten Glaswalzen und die durch sie bedingte Behandlungsweise überflüssig. Vorliegende Erfindung nun betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen oder nur beschränkt unterbrochenen Herstellung von Zellulosegebilden, insonderheit Zellulosefäden, bei welchen diese Gebilde durch Ausfällen aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen in einem zuckerhaltigen Alkalibade erzeugt werden. Solche Fällung ist beispielsweise in der Patentschrift 208472 beschrieben worden. Versuche haben nämlich gezeigt, daß, wenn man nur die an diesen gefällten Zellulosegebilden (kurzweg Fäden genannt) anhängende Natronlauge mit Wasser abwäscht, was daran erkannt wird, daß die in der genannten Patentschrift erwähnten durchsichtig glänzenden malachitgrünen Fäden erhalten werden, man in einem kontinuierlichen Betriebe zu guten Gebilden gelangt, sobald man das den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende kombinierte Verfahren ausführt. Es hat sich gezeigt, daß für dieses Verfahren die Benutzung von zuckerhaltiger Natronlauge notwendige Bedingung ist, und daß man die einfache Natronfällung nicht anwenden darf. Die Verwendung von zuckerhaltiger Natronlauge als Fällungsmittel ist aber in dem den Gegenstand vorliegender Erfindung bildenden kombinierten Verfahren auch nur zu verwenden, wenn man sich mit dem Waschen der Gebilde mit nur warmem (nicht heißem) Wasser in dem Maße begnügt, daß nur die anhängende Lauge abgespült bezw. abgespritzt wird. So weit zu waschen ist allerdings erforderlich, denn wäscht man nicht so weit, so bleibt Natron darin, und der Faden schwärzt sich beim Trocknen durch Kupferoxyd, das den Faden oxydiert und schwächt. Daß man auf solche Weise schöne, durchsichtig glänzende, kupferarme Fäden erhalten kann, die auch unmittelbar schnell getrocknet werden können, und daß aus solchen trocknen Fäden der Rest des Kupfers z. B. mit Säure leicht entfernt werden kann, ist in der Patentschrift 208472 bereits angegeben. Die Erkenntnis aber, daß es notwendig ist, um ein kontinuierliches Verfahren zu ermöglichen, das Waschen der Fäden nur bis zur Entfernung der anhängenden Natronlauge und dazu nur mit warmem Wasser zu bewirken, ist dieser Patentschrift nicht zu entnehmen, weil dort in dem Beispiel nur von einem Waschen in üblicher Weise gesprochen ist. Bei den Versuchen wurde ferner gefunden, daß man dieses Verfahren noch dadurch besonders sicher gestalten kann, daß man statt Glaswalzen eiserne Walzen für diesen Waschprozeß benutzt, weil es sich herausgestellt hat, daß die in den Fäden und in der anhaftenden Lauge enthaltenen Kupferverbindungen von den eisernen Walzen nicht derart chemisch beeinflußt werden, daß an den Berührungsstellen irgendwelche Mißfärbungen auftreten, trotzdem das Eisen ja leicht geneigt ist, an die Stelle von Kupfer zu treten. Nach vorliegender Erfindung kann man auch um deswillen diese eisernen Walzen benutzen, weil bei dem ihren Gegenstand bildenden kombinierten Verfahren die Befreiung der getrockneten Fäden von dem Kupferrest mit Hilfe von Säure erst geschieht, sobald diese Fäden in Strangform sich befinden, also nicht mehr auf Walzen gelagert sind. Dieses den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende kombinierte Verfahren kann nun folgendermaßen ausgeführt werden. Zweckmäßig verfährt man bei den aus Fadenbündeln bestehenden Gebilden (Glanzstoffseide) so, daß man die dem warmen Zuckernatronfällbad entsteigenden Fädchen zusammenführt und auf eisernen Trommeln aufnimmt, dann mit warmem Wasser nur so lange abspritzt, bis die anhaftende Natronlauge entfernt ist, was an dem Klarwerden des Fadens ersichtlich ist, dann unter geeignetem Rotieren der Trommeln in warmem Wasser behufs leichter Loslösung abwickelt und schließlich über die geheizte Platte oder Trommel der Zwirnspule zuführt. Zwischen Trockenvorrichtung und Zwirnspule benetzt man das warme Faserbündel behufs Kühlung, Minderung der Sprödigkeit, Spannung und des Auseinandergehens und zur Erhöhung der Zwirnbarkeit sowie zum Einschmieren des Läufers der Ringzwirnspindel z. B. mit schwachem Seifenwasser. Im Falle von dickeren Einzelfäden wird ebenso verfahren, nur kann die Netzung des getrockneten Fadens unterbleiben, da der dicke Faden nicht spröde ist und von einer Spule oder einem Haspel aufgenommen wird, da er keiner Zwirnung bedarf. Bei diesem Verfahren geschieht die Entkupferung der fadenförmigen Zellulosegebilde in der Weise, daß man sie in Strangform mit Säure (z. B. verdünnter Schwefelsäure) behandelt, danach mit Wasser wäscht und nunmehr trocknet. Dieses Waschen in Strangform ist von technischer Bedeutung. S.

Französisches Patent 450818. Fr. Küttner. Spule zur Herstellung künstlicher Seide. Bisher verwendet man zur Aufnahme künstlicher Seidenfäden im allgemeinen Spulen aus gefirnißtem Karton. Da nun bekanntlich die Spulen mit den darauf befindlichen Fäden der Einwirkung verschiedener saurer Bäder, dem Waschen, dem Aufenthalte in der Trockenkammer usw. ausgesetzt werden, so ist es nicht zu vermeiden, daß die Wand der Spule nach kurzer Zeit verbeult und verdrückt wird. Das beeinflußt natürlich die Gleichmäßigkeit der erzeugten Fäden, abgesehen hiervon ist der Verbrauch an Spulen beträchtlich. Außerdem bekommen die Spulen Risse, in denen sich die das Fällbad zusammensetzenden Stoffe an-



sammeln, die dann durch Waschen nicht zu entfernen sind und beim Trocknen den Faden schädigen. Besonders unangenehm ist dieser Umstand, wenn die in den Spulenwandungen angesammelten Stoffe aus sauren Bädern herrühren. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, hat man bereits die Spulen aus Metall hergestellt, z. B. aus Aluminium, denn andere Metalle werden von den Säuren angegriffen. Solche Spulen sind ziemlich schwer, Aluminium konnte nicht verwendet werden, weil die Oberfläche der Spule sich oxydierte, die Fäden dann an der Spule hängen blieben und beim Abspulen rissen. Nach der vorliegenden Erfindung besteht die Spule innen aus Metall, z. B. Aluminium, und außen aus Karton, der gefirnißt wird. Die beiden die Spule zusammensetzenden Zylinder schließen eng aneinander. S.

Wirtschaftliche Rundschau.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G. in Elberfeld. Der Abschluß für 1912 ergab nach 1 499 981 (i. V. 1 435 166) M. Abschreibungen und einschließlich 650 277 (408 155) M. Vortrag einen Reingewinn von 3 726 825 (i. V. 3 056 054) M. zur folgenden Verwendung: Gewinnanteile und Belohnungen 654 723 (555 777) M., Beamten- und Arbeiterunterstützungen 50 000 M. (wie i. V.), wie schon gemeldet, 40 (36) Proz. Dividende gleich 2 000 000 (1 800 000) M. und Vortrag 1 022 102 M. Im abgelaufenen Geschäftsjahr hatte, wie der Geschäftsbericht ausführt, die früher bedeutendste Verbraucherin von Kunstseide, die Besatzindustrie, ganz besonders unter der Ungunst der Mode zu leiden, so daß der Abruf auf diesem Gebiet ganz erhebliche Einschränkungen erfuhr. Der hierdurch entstandene Ausfall wurde jedoch ausgeglichen durch fortdauernd steigende Verwendung des Materials in andern Zweigen, besonders in der Weberei, sowie durch die Erschließung neuer Absatzgebiete. Hieran ist die Viskose-Seide in erheblichem Maße beteiligt. Die Verkaufspreise hielten sich auf der vorjährigen Höhe. Die volle Ausnutzung der Herstellungseinrichtungen und die hierdurch erzielten Ersparnisse ermöglichten einen über den vorjährigen hinausgehenden Gewinn auszuweisen. Der am Ende des Jahres vorhandene Auftragsbestand bietet auf längere Zeit volle Beschäftigung. Die Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. gelangte bisher nicht zu einer gewinnbringenden Tätigkeit; es mußte deshalb auf diese Abteilung eine größere Abschreibung vorgenommen werden. Nach der Vermögensrechnung stehen bei unverändert 5 Mill. Aktienkapital die gesamten Anlagen mit 3 319 795 (3 100 559) M. zu Buch. An Rücklagen sind 4 550 000 M. (wie i. V.) vorhanden. Die laufenden Verbindlichkeiten betragen 724 285 (1 618 511) M. Andererseits werden u. a. ausgewiesen 2 715 078 (2 539 280) M. Bankguthaben, 189 899 (203 299) M. bar und Wechsel, 3 046 136 (3 858 023) M. Wertpapiere und 3 418 072 (3 775 822) M. Außenstände. Diesen steht ein Sicherheitsbestand von 250 000 M. (wie i. V.) gegenüber. Die gesamten Vorräte sind mit 1 933 295 (1 320 147) M. bewertet. Die Vermögenslage der Gesellschaft darf danach wiederum als glänzend bezeichnet werden.

Erste österreichische Glanzstoffabrik-A.-G. Wie dem Geschäftsbericht zu entnehmen ist, hat die Gesellschaft im abgelaufenen Geschäftsjahr neben der Erzeugung von Glanzstoff nach dem bisherigen Verfahren ihr Augenmerk im besonderen darauf gerichtet, die maschinellen Einrichtungen für die Viskosefabrikation auszugestalten und zu vergrößern sowie dieses Produkt auf dem Markt einzuführen. Während die durchwegs schlecht beschäftigte Posamentenbranche wenig Absatz brachte, gelang es vor allem, in der Weberei mit der Viskoseseide Eingang zu finden, und es begegneten dort die gesellschaftlichen Produkte einer allseitig beifälligen Aufnahme. Trotz der im späteren Verlauf des Berichtsjahres eingetretenen Kriegswirren auf dem Balkan und des hieraus resultierenden völligen Stillstandes des Exportes nach diesen Ländern war die Gesellschaft voll beschäftigt und hat keine Verluste erlitten. Das Unternehmen ist mit Aufträgen soweit reichlich versehen, daß bei Eintritt normaler Zeiten eine weitere flotte Abnahme der Produkte zu erwarten steht. Es wurde beschlossen, von dem nach Abzug aller Unkosten resultierenden Betriebsüberschuß von K. 505 461 dem Reservefonds K. 25 273 zuzuweisen, K. 50 000 der bestehenden Sonderrücklage zuzuführen, wonach dieselbe K. 300 000 beträgt, sodann als 10prozentige Dividende den Betrag von K. 400 000 an die Aktionäre zur Verteilung zu bringen und K. 30 967 auf neue Rechnung vorzutragen.

Kunstseidefabrik von Tubize. Nach dem Bericht, der das Jahresergebnis als außerordentlich vorteilhaft bezeichnet, wurde ein Ueberschuß von 3 181 936 Frs. erzielt. Dazu treten 200 480 Frs. aus der Liquidation Nouveaux Tissages Belges à Ath und 87 177 Frs. Ueberschuß aus der Rückstellung für einen Prozeß, so daß 3 468 594 Frs. zur Verfügung stehen. Davon werden 1 000 000 Frs. abgesetzt, die an einen ausländischen Chemiker zu vergüten sind. Wie der Bericht weiter mitteilt, hat die Verwaltung die Erzeugung des zweiten Halbjahres 1912 und diejenige für 1913 zu wesentlich höheren Preisen als im Vorjahr verkauft. Sie hat infolgedessen bis Ende 1915 Aufträge in den Büchern für eine Erzeugung, die um nahezu 1500 kg täglich höher ist als bisher. Im Zusammenhang hiermit hat sie umfassende Betriebserweiterungen, Neuanlagen und technische Verbesserungen vorgenommen. Hierfür wurden 2 779 440 Frs. aufgewendet. Zu Abschreibungen dienen 1 094 287 Frs., zur Ueberweisung an die Rücklage 200 000 Frs. und als Zuweisung an den Unterstützungsbestand für die Angestellten 50 000 Frs., als Dividende werden 12.50 Frs. (27.50) für 1/10 Vorzugsaktie und 10 Frs. (25) für 1/10 Stammaktie verteilt. Die Gesellschaft in Sarvar schließt infolge der großen in Ungarn erfolgten Verteuerung des Alkohols das Geschäftsjahr 1912 ohne Gewinn ab. Mittlerweile sind wieder normale Verhältnisse eingetreten. Die Fabrik in Sarvar ist vergrößert worden und hat ihre ganze Erzeugung zu erhöhten Preisen verkauft. Aber ebenso wie in Tubize nimmt infolge der Balkanwirren auch dort die Kundschaft nicht die vollen gekauften Mengen ab. Bei der Gesellschaft in Tomaszow (Rußland) übersteigt die Nachfrage bei weitem das Angebot. Es sei aller Grund zu hoffen, daß das laufende Jahr für die Fabrik in Tomaszow ein gutes Geschäft abwerfen werde.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. (Fortsetzung.)

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Belgien

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere	Dz.	152	110	154	31
	Kautschukersatzstoffe . .	Wert	13	9	15	3
99	Kampfer	Dz.	49	85	36	45
		Wert	28	24	11	21
205	Kunstbutter	Dz.	1133	460	34	18
		Wert	104	42	3	2
217	Chemisch zubereitete Nähr-	Dz.	144	44	39	38
	mittel	Wert	63	45	20	38
253b	Sprechmaschinenwalzen und	Dz.	412	356	263	308
	Sprechmaschinenplatten .	Wert	176	159	95	123
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	1077	856	764	312
		Wert	70	39	56	27
298c	Künstliche Tonerde usw. .	Dz.	7309	1259	1581	841
		Wert	98	22	27	20
313	Künstliche kohlensaure Ma-	Dz.	202	82	96	88
	gnesia	Wert	11	2	3	3
317d	Künstlicher, kohlensaurer	Dz.	5512	2846	1563	723
	Baryt	Wert	56	32	24	22
354	Künstliche Riechstoffe . .	Dz.	73	46	36	27
		Wert	95	55	36	31
359a	Künstliche Düngemittel:	Dz.	1676	10961	788	1634
	künstlicher Guano . . .	Wert	16	88	6	12
360	—: Knochenmehl	Dz.	9697	21760	6573	9441
		Wert	88	218	62	90
361	—: Thomasphosphatmehl .	Dz.	229085	148917	146120	260952
		Wert	764	596	585	1109
362	—: Superphosphate . . .	Dz.	5073	12863	9378	14110
		Wert	30	74	56	90
373	Käsestoff und Zubereitungen	Dz.	299	15	33	98
	daraus, nicht zum Genusse	Wert	30	1	2	5
386	Künstliche Balsame . . .	Dz.	49	61	58	39
		Wert	17	16	16	10
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder	Dz.	346	235	218	57
	einmal gezwirnt: ungefärbt	Wert	334	329	301	91
394b	—: gefärbt	Dz.	15	26	22	12
		Wert	21	28	37	22
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	Dz.	2	—	5	2
		Wert	2	—	9	4
414	Kunstwolle	Dz.	2663	4231	2830	2635
		Wert	246	388	223	185
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher	Dz.	30	18	29	20
	Oberfläche, unbedruckt .	Wert	7	4	6	3
504b	—: mit glatter Oberfläche,	Dz.	369	362	361	395
	bedruckt	Wert	80	81	77	87
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht	Dz.	209	307	258	244
	gemacht: grobe	Wert	41	52	52	51
505b	—: andere als grobe . . .	Dz.	29	18	6	26
		Wert	10	6	2	7
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse: einfarbig,	Dz.	615	1263	1094	1154
	unbedruckt	Wert	35	72	55	58
508b	—: einfarbig, bedruckt . .	Dz.	453	1023	475	202
		Wert	31	63	26	11
509	—: mehrfarbig, auch be-	Dz.	5100	5172	4289	5200
	druckt	Wert	415	377	311	374
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus	Dz.	573	627	910	1142
	Linoleum	Wert	49	57	71	109
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	45	15	10	44
		Wert	8	4	2	15
521b	Gummiwäsche	Dz.	125	58	34	11
		Wert	107	52	21	9
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-	Dz.	31	16	18	12
	Waren	Wert	10	5	6	5
523	Künstliche Blumen . . .	Dz.	101	89	73	66
		Wert	144	88	79	72
554	Künstliches Leder	Dz.	141	93	211	358
		Wert	7	9	22	29
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe	Dz.	50	78	170	289
	Stücke, Blatter, Blöcke usw.	Wert	18	33	77	130
639b	—: bearbeitete Blätter, Plat-	Dz.	31	17	27	17
	ten, Röhren, Stäbe usw. .	Wert	15	9	14	9
640	Waren aus Zellhorn, Galalith	Dz.	226	190	213	159
	usw. anderw. nicht genannt	Wert	179	143	170	127
650b	Chemisch bereiteter Holz-	Dz.	115981	108651	111349	90234
	stoff	Wert	2130	1833	2229	1895

Italien.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Italien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maß-stab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	372	530	372	362
		Wert	179	201	141	145
386	Künstliche Balsame	Dz.	16	21	3	6
		Wert	6	11	1	3
394a	Künstl. Seide, ungezwirnt od.	Dz.	719	519	505	494
	einmal gezwirnt: ungefärbt	Wert	863	675	758	790
394b	—: gefärbt	Dz.	5	6	2	6
		Wert	7	9	3	11
414	Kunstwolle	Dz	1115	605	8	—
		Wert	100	54	1	—
523	Künstliche Blumen	Dz.	1	1	—	—
		Wert	7	7	—	—
602	Waren aus Elfenbein oder	Dz.	4	1	3	4
	Nachahmungen davon	Wert	14	3	11	14
604	Waren aus Schildpatt oder	Dz.	4	5	4	5
	Nachahmungen davon	Wert	16	15	12	15
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe	Dz.	316	177	23	8
	Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Wert	134	75	10	4
640	—: Waren daraus	Dz.	106	79	48	55
		Wert	1060	71	48	55

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Italien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maß-stab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	199	263	163	196
		Wert	69	84	49	89
205	Kunstbutter usw.	Dz	195	16	31	9
		Wert	20	2	2	1
217	Chemisch zubereitete Nähr-	Dz.	150	217	145	124
	mittel	Wert	180	214	76	124
253b	Sprechmaschinenplatten und	Dz.	397	363	512	594
	Sprechmaschinenwalzen	Wert	131	279	184	238
256b	Seifenersatzstoffe	Dz	26	36	63	39
		Wert	4	6	5	3
298c	Künstliche Tonerde usw.	Dz.	5650	4241	4465	2781
		Wert	113	74	76	67
317d	Künstlicher kohlensaurer	Dz.	160	2318	194	41
	Baryt usw.	Wert	3	26	3	1
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	97	111	85	73
		Wert	156	133	84	82
360	Künstliche Düngemittel:	Dz.	4293	4230	7851	18932
	—: Knochenmehl	Wert	60	42	75	180
361	—: Thomasphosphatmehl	Dz.	614442	418257	300484	367471
		Wert	2287	1673	1202	1562
373	Käsestoff und Zubereitungen	Dz.	223	1195	1160	966
	daraus, nicht zum Genusse	Wert	23	73	58	48
386	Künstliche Balsame	Dz.	116	68	82	69
		Wert	64	18	22	19
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder	Dz.	959	711	332	118
	einmal gezwirnt: ungefärbt	Wert	1025	703	458	189
394b	—: gefärbt	Dz.	10	23	33	13
		Wert	12	29	55	23
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	Dz.	11	1	—	21
		Wert	14	0	—	38
471	Krollhaarersatzstoffe aus	Dz.	34	53	41	39
	Fasern	Wert	4	7	3	2
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbe-	Dz.	24	5	6	20
	druckt	Wert	10	1	1	3
504b	—: mit glatter Oberfläche,	Dz.	68	98	46	74
	bedruckt	Wert	22	28	10	16
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht	Dz.	1010	883	231	216
	gemacht: grobe	Wert	223	198	46	45
505b	—: andere als grobe	Dz.	270	196	190	128
		Wert	62	52	49	33
506	Gewebe, mit Zellhorn über-	Dz.	18	13	16	34
	strichen	Wert	4	2	7	13
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse: einfarbig, un-	Dz.	62	158	36	10
	bedruckt	Wert	4	10	3	0
509	—: mehrfarbig, auch be-	Dz.	393	168	122	103
	druckt	Wert	33	14	9	7
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus	Dz.	48	100	88	57
	Linoleum	Wert	7	13	7	6
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	20	13	10	13
		Wert	10	3	2	5
521b	Gummiwäsche	Dz.	116	108	89	88
		Wert	117	109	55	70
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-	Dz.	66	94	165	91
	Waren	Wert	27	42	55	41

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Italien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maß-stab	1911	1910	1909	1908
523	Künstliche Blumen	Dz.	121	107	116	94
		Wert	335	391	431	357
554	Künstliches Leder	Dz.	10	10	2	8
		Wert	3	2	0	1
602	Waren aus Elfenbein oder	Dz.	7	8	6	5
	Nachahmungen davon	Wert	42	29	22	18
603	Schildpatt od. Nachahmungen davon, in Platten oder	Dz.	84	86	72	81
	Stücken	Wert	147	69	58	65
605	Perlmutterplatten od. -stücke	Dz.	7	7	10	6
	oder Nachahmungen davon	Wert	6	5	7	4
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe	Dz.	2801	2569	1778	1835
	Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Wert	1086	1092	800	826
639b	—: bearbeitete Blätter, Plat-	Dz.	274	199	189	153
	ten, Röhren, Stäbe usw.	Wert	121	99	99	80
640	Waren aus Zellhorn, Galalith,	Dz.	722	599	425	380
	anderweit nicht genannt	Wert	1242	448	340	304
650b	Chemisch bereiteter Holz-	Dz.	200710	175421	157811	144651
	stoff	Wert	3784	3521	3159	3038

Oesterreich-Ungarn.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Oesterreich-Ungarn.

Stat. Nr.	Warengattung	Maß-stab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dtz.	50	12	8	5
		Wert	19	[illegible]	3	2
205	Kunstbutter usw.	Dz.	99	66	100	69
		Wert	12	8	12	8
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	82	66	77	51
		Wert	9	8	9	6
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	15	12	12	3
		Wert	29	23	24	7
360	Künstliche Düngemittel:	Dz.	42362	727[illegible]3	51780	31683
	Knochenmehl	Wert	466	691	492	301
361	—: Thomasphosphatmehl	Dz.	2744	1833	1369	3675
		Wert	10	7	5	15
362	—: Superphosphate	Dz.	22476	17882	10850	4374
		Wert	129	98	65	27
386	Künstliche Balsame	Dz.	111	78	88	134
		Wert	44	39	44	67
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder	Dz.	1977	1966	2692	3397
	einmal gezwirnt, ungefärbt	Wert	2372	2556	4038	5435
394b	—: gefärbt	Dz.	61	18	11	33
		Wert	85	27	19	59
414	Kunstwolle	Dz.	8428	11307	11433	10251
		Wert	759	1018	972	718
504b	Wachstuch, grobes, mit glat-	Dz.	74	52	72	63
	ter Oberfläche, bedruckt	Wert	21	15	18	16
505b	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn wasserdicht	Dz.	133	147	207	181
	gemacht: andere als grobe	Wert	28	31	37	33
523	Künstliche Blumen	Dz.	8	11	9	9
		Wert	60	83	68	27
602	Waren aus Elfenbein oder	Dz.	16	15	17	15
	Nachahmungen davon	Wert	55	51	60	53
604	Waren aus Schildpatt oder	Dz.	25	26	23	21
	Nachahmungen davon	Wert	100	78	69	63
634a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe	Dz.	1194	1418	875	427
	Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Wert	508	603	394	192
634b	—: bearbeitete Blätter, Plat-	Dz.	42	182	29	22
	ten, Röhren, Stäbe usw.	Wert	23	100	17	13
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweit nicht ge-	Dz.	276	193	176	144
	nannt	Wert	2760	174	176	144
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	93162	94993	90958	114260
		Wert	1724	1710	1819	2399

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Oesterreich-Ungarn:

Stat. Nr.	Warengattung	Maß-stab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere	Dz.	970	629	977	588
	Kautschukersatzstoffe	Wert	100	75	94	44
99	Kampfer	Dz.	135	127	107	145
		Wert	44	37	32	66
205	Kunstbutter usw.	Dz.	271	305	30	4
		Wert	26	37	2	0
217	Chemisch zubereitete Nähr-	Dz.	771	698	636	692
	mittel	Wert	998	881	333	692



Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
253b	Sprechmaschinenplatten,	Dz.	1024	1244	2257	2329
	Sprechmaschinenwalzen .	Wert	363	456	813	932
256b	Seifenersatzstoffe	Dz	406	352	580	734
		Wert	33	35	42	62
298c	Künstliche Tonerde usw. .	Dz.	18992	26427	23354	5882
		Wert	453	460	397	141
313	Künstliche kohlensaure Magnesia	Dz.	1452	970	695	691
		Wert	56	30	21	27
314	Künstlicher kohlensaurer Strontian.	Dz.	5128	12359	16649	16920
		Wert	86	247	333	338
317d	Künstlicher, kohlensaurer Baryt	Dz.	6940	4746	5702	5473
		Wert	76	53	86	164
354	Künstliche Riechstoffe . .	Dz.	175	150	185	141
		Wert	236	180	184	159
359a	Künstliche Düngemittel: künstlicher Guano . . .	Dz.	1470	2656	2228	2331
		Wert	20	21	16	16
360	—: Knochenmehl	Dz.	86288	24457	27272	43023
		Wert	1244	245	259	409
361	—: Thomasphosphatmehl .	Dz.	1328147	1358878	138 969	994420
		Wert	6174	5437	5528	4226
362	—: Superphosphate . . .	Dz.	612178	653302	481513	447458
		Wert	4933	3756	2889	2864
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	308	222	64	164
		Wert	35	13	3	8
386	Künstliche Balsame . . .	Dz.	260	271	333	181
		Wert	80	74	90	49
394	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	962	838	710	824
		Wert	1179	1194	979	1318
394b	—: gefärbt	Dz.	150	201	120	14
		Wert	236	378	201	25
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt.	Dz.	67	65	39	43
		Wert	72	98	74	77
414	Kunstwolle	Dz.	11389	11769	11837	11604
		Wert	1224	1291	1069	812
471	Krollhaarersatzstoffe aus Fasern	Dz.	83	189	57	35
		Wert	6	17	3	2
504a	Wachstuch: grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt .	Dz.	77	75	90	80
		Wert	19	28	19	14
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt	Dz.	314	234	267	225
		Wert	89	72	57	50
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	183	240	99	163
		Wert	48	64	20	34
505b	—: andere als grobe . . .	Dz.	42	84	55	66
		Wert	18	34	14	17
506	Gewebe mit Zellhorn überstrichen	Dz.	24	20	22	5
		Wert	18	15	9	2
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum usw. in der Masse: einfarbig, unbedruckt . . .	Dz.	2229	1975	2497	1936
		Wert	159	159	181	97
508b	—: einfarbig bedruckt . .	Dz.	958	1529	1729	1808
		Wert	90	14	173	99
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	5190	4159	4287	3850
		Wert	432	3632	310	277
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum usw.	Dz.	194	136	106	119
		Wert	31	26	8	11
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	55	45	22	46
		Wert	23	15	5	16
521b	Gummiwäsche	Dz.	117	137	123	86
		Wert	126	128	75	69
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	80	46	44	64
		Wert	33	20	15	29
523	Künstliche Blumen . . .	Dz.	62	35	54	42
		Wert	121	109	137	147
554	Künstliches Leder	Dz.	41	19	13	24
		Wert	20	10	1	2
601	Elfenbeinplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	48	56	43	45
		Wert	169	123	99	104
602	Waren aus Elfenbein, Nachahmungen davon	Dz.	19	11	6	9
		Wert	141	40	22	33
603	Schildpattplatten od. -Stücke oder Nachahmungen davon	Dz	507	960	799	713
		Wert	301	767	639	570
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon . .	Dz.	5	1	3	1
		Wert	24	3	9	3
605	Perlmutterplatten od. -Stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	131	85	54	104
		Wert	41	64	41	78
634a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke .	Dz.	9308	8057	5694	4689
		Wert	3849	3424	2562	2110
634b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	2809	2351	1661	1037
		Wert	1146	1175	872	544
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweitig nicht genannt	Dz.	785	582	581	584
		Wert	1143	436	465	467
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	34691	43235	26224	17808
		Wert	750	872	525	374

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Wiedergewinnung der Nitrierabfallsäuren in der Kunstseide-Industrie. Es ist eine eigentümliche Tatsache, daß im allgemeinen die Wiedergewinnung der zum Nitriren von Kunststoffen verwandten Säuren vielen Fabrikanten gänzlich unbekannt ist, obgleich das Bestreben der ganzen Industrie doch darauf hinausgeht, möglichst keine Abfallprodukte im Betriebe zu haben resp. dieselben soweit sie durch die Fabrikation bedingt sind, entweder zu regenerieren oder zur Herstellung anderer Materialien zu verwenden. In der Nitroglyzerin-Fabrikation ebenso wie in den Nitrozellulose-Fabriken hat man allerdings schon lange Mittel und Wege gefunden, um die bei der Nitrierung resultierenden Abfallsäuren wieder verwendungsfähig zu machen.

Auch wenn man die Nitriersäuren durch Zusatz von starken Säuren mehrmals aufbessern und regenerieren kann, so ergibt sich doch zum Schluß ein Säuregemisch, bestehend aus Salpetersäure und Schwefelsäure, die aufzufrischen sich nicht mehr verlohnt und daher abgestoßen werden muß. Wenn man diese Säuregemische verkaufen wollte, würde man nur sehr geringen Preis dafür erzielen, weil die Säuregemische nur eine geringe Verwendungsmöglichkeit haben. Dagegen lohnt es sich auf jeden Fall, diese Säuregemische voneinander zu trennen und die getrennt aufzufangenden Säuren entweder direkt weiter zu verwerten oder durch Konzentrierung wieder zur Verwendung im eigenen Betriebe vorzubereiten.

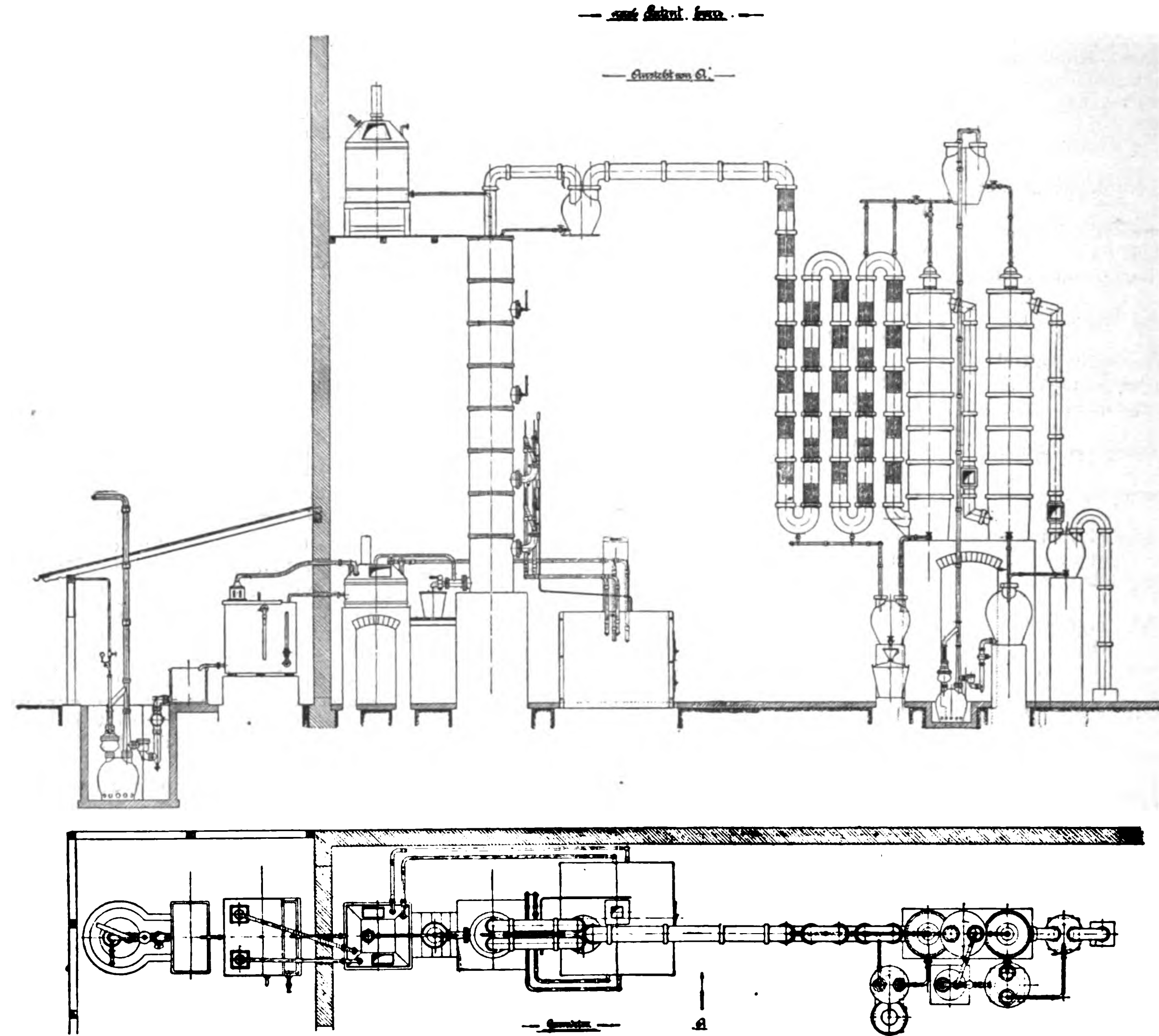
Um dieses zu erreichen, hat man die sogen. Denitrierungen eingerichtet, die im wesentlichen darin bestehen, daß man durch Erhitzung des Säuregemisches die Salpetergase aus der Mischsäure künstlich heraustreibt und in einer Kondensationsanlage diese Gase wieder zu Salpetersäure kondensiert. Es gibt nun eine ganze Reihe von Systemen, die diesen Zweck mehr oder weniger vollkommen erreichen, das heißt die wiedergewonnene Säure in mehr oder weniger starker Konzentration und Reinheit wiedergewinnen. Das am meisten bewährte System einer solchen Denitrieranlage, welches sich gerade in letzter Zeit auch in den Fabriken der Kunstseide-Industrie immer mehr eingeführt hat, ist dasjenige nach Patent Evers, dessen System es ermöglicht, sowohl die Schwefelsäure in einer hohen Konzentration und vollständig rein, das heißt frei von organischen Substanzen und frei von nitrosen Verbinduugen zu gewinnen, als auch die Salpetersäure in großer Reinheit in einer gleichfalls patentierten Kondensationsanlage zu regenerieren.

Die Denitrierung nach dem System Evers geschieht dadurch, daß man in eine mit Schamottesteinen ausgemauerte Kochtrommel heiße Luft mittelst überhitzten Dampfes durch eine Düse eintreten läßt. Dabei begegnen sich die Gase mit den entgegenströmenden Flüssigkeiten und werden durch Vermischen, Ineinanderschieben und Wiederausbreiten in möglichst innige Berührung zueinandergebracht. Es werden hierzu Kochtrommeln benutzt, welche nicht vollständig mit Füllkörpern ausgefüllt, sondern durch zwischengelegte durchbrochene Böden in Kammern geteilt sind, die abwechselnd mit Füllkörpern ausgesetzt und hehl sind. Das zur Reaktion erforderliche Gemisch von heißer atmosphärischer Luft und überhitztem Dampf wird in diese Kammern eingeführt. Die von oben durchfließende Abfallsäure wird durch die Füllkörper verteilt, fällt durch den durchlochten Boden der Kammer in die zweite darunterliegende, wo sie sich mit den von unten aufsteigenden Gasen und dem Gemisch von Dampf und Luft in innigster Weise mischt. Die denitrierte Schwefelsäure fließt unten aus dem Turm in wasserheller Reinheit ab, während die Salpetersäure-Gase einer Kondensation zugeführt werden. Diese Kondensation wird begünstigt durch sogen. Rohrbündel, welche nach dem Patent im Gegenstromprinzip ein inniges Mischen der Gase veranlassen und daher die Bildung von Stickoxyd resp. Untersalpetersäure vermeiden. Unterstützt wird dieser Prozeß durch Berieselung der Kondensationsanlage mittelst der schwachen zuerst ablaufenden Salpetersäure, und zwar mittelst eines Gefäßes aus Ton, welches oberhalb der Kondensationstürme und und Leitungen angeordnet ist und von diesem aus läuft die zuerst gewonnene dünne Säure, die noch sehr viel von dem kondensierten Dampf enthält und daher dünner ist wie die Säure in den hinteren Kolonnen, über die einzelnen Bündelrohre sowohl wie über die gleichfalls zur Kondensation sehr geeigneten Kokstürme, hohe Türme aus Ton, welche mit porösen großen Stücken besten Gaskoks gefüllt sind.

Der Gang des Prozesses ist also ein sehr einfacher, jedoch sind bei dem Verfahren und bei der Aufstellung der Denitrierung sehr viele Einzelheiten zu berücksichtigen, die aber bei Bestellung einer Denitrirungsanlage genau angegeben und so erläutert werden, daß die Aufstellung und Inbetriebsetzung ohne irgendwelche Schwierigkeiten erfolgen kann, ganz gleichgültig, welche Zusammensetzung die Abfallsäure hat und ob dieselbe mehr oder weniger verunreinigt ist.

Weitere Aufschlüsse über diese Denitrierungsanlagen und die verschiedenen Systeme, sowie auch über die Weiterverarbeitung und Konzentrierung der wiedergewonnenen Säuren erteilt das „Chemisch-technische Büro" von J. Rudeloff, Berlin-Wilmersdorf, Nassauische Straße 61.

(Abbildung umseitig.)



Denitrierungsanlage nach System Evers.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

22g. G. 37 845. Verfahren zur Darstellung zäher, fadenziehender, klebriger Massen, insbesondere für die Asphaltindustrie. — Janny Goepper und Dr.-Ing. Otto Geiger, Obertürkheim (Württbg.) — 7. XI. 11.

22h. B. 68 959. Lösungsmittel für Harze. — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 27. IX. 12.

29b. K. 52 025. Verfahren zur Darstellung von Gebilden aus Azidylzellulosen. — Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 17. VII. 12.

12r. B. 59 353. Verfahren zur Gewinnung von Imprägnieröl insbesondere für Holz. — Th. Bolzius, Cöln-Nippes. 5. VII. 10.

29a. D. 28 337. Verfahren und Vorrichtung zum Durchstoßen und Reinigen des Kapillarrohres von Spinndüsen zur Herstellung künstlicher Seide. — Maurice Denis, Mons, Belg, — 10. II. 13.

38h. M. 44 891. Verfahren zum dauernden Geruchlosmachen von Kork unter Beibehaltung seiner Elastizität. — Anton Milch, Gelsenkirchen-Altstadt. — 19. VI. 11.

39a. M. 45 686. Verfahren zur Herstellung von Druckknopfoberteilen oder ähnlichen Gegenständen aus Hartpappe oder anderen zähen prägefähigen Stoffen. — Friedrich Mierendorf u. Siegfried Fromm, Berlin. — 14. IX. 11.

8a. H. 56 724. Maschine zum Merzerisieren von Garnsträhnen. Paul Hahn, Niederlahnstein a. Rh. — 29. I. 12.

12o. B. 64 853. Verfahren zur Darstellung von Diolefinen. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — 14. III. 11.

8n. R. 36 605. Verfahren zur Erzeugung eines wasser- und seifenbeständigen Seidenglanzes auf baumwollenen Textilwaren. — Carl Rumpf, Berlin. — 28. X. 12.

8n. R. 36 732. Verfahren zur Erzeugung eines wasser- und seifenbeständigen Seidenglanzes auf baumwollenen Textilwaren; Zus. z. Anm. R. 36 605. — Carl Rumpf, Berlin. — 16. XI. 12.

29a. B. 69 772. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung der Fasern aus Blättern und blattartigen Gebilden mit harter Außenhaut. — Hubert J. Boeken, Cöln — 2. XII. 12.

29b. K. 52 789. Verfahren zur Darstellung von Azetylzellulosefäden. — Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 9. X. 12.

29b. S. 37 391. Verfahren zur Herstellung eines innigen Gemenges von Zellulose und Kupfer für die Herstellung von Zelluloselösungen. — Peter Spence & Sons, Limited, Manchester, Engl. — 11. X. 12.

29b. S. 37 392. Verfahren zur Herstellung einer zum Lösen von Zellulose dienenden Kupferoxydammoniaklösung. — Peter Spence & Sons, Limited, Manchester, Engl. — 11. X. 12.

Erteilungen:

8k. 260 414. Verfahren zum Löslichmachen von Kleber bezw. von künstlichen oder natürlichen Gemischen von Kleber und halb- oder ganz aufgeschlossener Stärke oder von Mehlen. — Dr. R. Worms, Berlin. — 4 III. 10.

8u. 260 279. Verfahren zur Erzeugung haltbarer Metallüberzüge auf biegsamen Stoffen wie Gespinstfasern. Geweben oder Federn. — Robert Rafn, Nürnberg. 22. X. 11.

12a. 260 270. Verdampfer. — Aktiengesellschaft für Vakuum-Verdampfanlagen, Basel. — 17. IX. 11.

12e. 260 415. Vorrichtung zur Entnebelung von Gasen und Dämpfen durch schneidende Drähte. — Gewerkschaft Messel. Adolf Spiegel u. Paul Meltzer. Grube Messel b. Darmstadt. — 24. XI. 10.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Juni 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 11

Die Beurteilung des Japankampfers auf Grund der chem. Analyse.

Von Dr. H. Schwarz - Zürich.

Bekanntlich ist der Kampferhandel in Japan seit 13 Jahren Regierungsmonopol. Und weil die den Japanern gehörende Insel Formosa den Hauptproduktionsort der Welt für Kampfer darstellt, so glaubte die japanische Regierung lange Jahre hindurch, der übrigen Welt die Preise diktieren zu können. Damit mußte sie aber gar schlimme Erfahrungen machen, denn Industrie und Handel im Abendland warfen sich mit aller Energie auf den synthetischen Kampfer und siegreich wußte dieser die japanische Ware aus dem Felde zu schlagen. Das Experiment der japanischen Regierung war vollständig mißlungen; sie hatte das Gegenteil erreicht von dem, was sie ursprünglich beabsichtigte. Ungeheure Vorräte häuften sich an; die so begehrten Einkünfte blieben aus und das Monopol mußte mit großen Verlusten arbeiten. Mit seinen hohen Verkaufspreisen hat es die gesamte Technik der Welt zu großer und erfolgreicher Arbeit angespornt; man erreichte das hohe Ziel, die Kampferpreise für immer vom guten oder bösen Willen des Monopolbesitzers unabhängig zu machen. Seither ist eine grosse Verbilligung der Ware eingetreten und es steht zu erwarten, daß mit der Zeit der natürliche Kampfer sich die führende Rolle auf dem Weltmarkt wieder zurückerobern wird. Eine Gefahr kann nicht mehr darin liegen, denn die Willkür der Kampferpreisbestimmung hat jetzt endgültig aufgehört. Eine genauere Kenntnis der in Japan produzierten Kampfervarietäten muß nicht nur im Interesse des Abendlandes liegen, sondern kann auch für beide Teile in seinen Folgen nur von Nutzen sein. In Japan kommt das Produkt in vier Qualitäten in den Handel, und zwar als:

I. Raffinierter A-Kampfer,
II. A-Kampfer,
III. Gereinigter B-Kampfer,
IV. B-Kampfer.

Daneben macht sich eine sogenannte BB-Marke im Handel bemerkbar; ein fein krystallinisches Produkt, das sich auch in Japan in der Fabrikation des Zelluloids einer großen Verwendung erfreut und dessen Qualität dem A-Kampfer näher liegt als der Varietät III.

Die analytischen Methoden, welche in Japan zur Unterscheidung der verschiedenen Qualitäten angewendet werden, erstrecken sich in der Hauptsache auf folgende Bestimmungen:

1. Schmelzpunkt.

Er erweist sich als ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Erkennung der Reinheit eines Kampfers, denn er schwankt für die verschiedenen Qualitäten von 169° bis 175°. Die Bestimmung des Schmelzpunktes geschieht nach ganz allgemein bekannter Methode.

Von weit geringerem Interesse ist der Siedepunkt des Kampfers, der bei der Destillation des letzteren leicht bestimmt werden kann. Er liegt bei 204° und ist wenig charakteristisch für die verschiedenen Kampfersorten.

Wichtiger ist die Bestimmung von:

2. Feuchtigkeit und Rückstand beim Lösen in Petroleumäther.

Für die Zelluloidfabrikation kommen nur die bessern Sorten des Kampfers in Betracht. Und da diese in Petroleumäther sich völlig klar lösen sollen, so wird man es für diesen Industriezweig in der Regel an einer einfachen Vorprobe genügen lassen. Diese besteht darin, daß 5—10 g Kampfer in einem sorgfältig getrockneten Glas mit über Chlorcalcium getrocknetem Petroläther kräftig geschüttelt werden. Wenn Wassertröpfchen oder irgend welche Unreinigkeiten sich an den Glaswänden absetzen, so können zur quantitativen Bestimmung dieser Unreinigkeiten folgende Methoden angewendet werden.

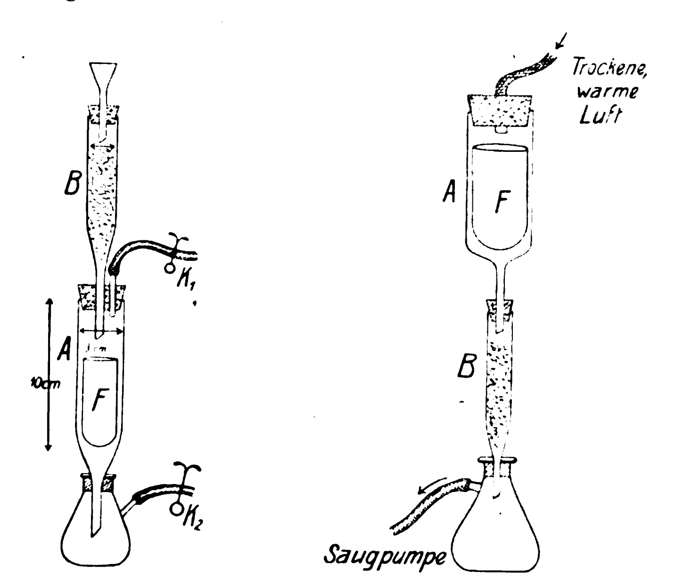
a) Volumetrische Bestimmung: Das dazu nötige Volumeter besteht in einem einfachen Glasrohr von 1,3 cm innerem Durchmesser, das unten in eine zugeschmolzene Spitze ausläuft und von dort aus nach oben in Zehntels-cbc eingeteilt ist. Die Gesamtlänge des Apparates beträgt 30 cm, damit die Einteilung bis zu 25 cbc geführt werden kann.

5—10 g Kampfer werden nach genauem Abwägen vorsichtig in das Volumeter eingeführt und das Glas bis zur 25 cbcm-Marke mit über $CaCl_2$ getrocknetem Petroläther aufgefüllt. Man notiert sich die Temperatur und schütteit tüchtig um. Dann läßt man eine halbe Stunde stehen und liest das Volumen des unlöslichen Rückstandes direkt ab. Mit Leichtigkeit berechnet sich daraus der Prozentgehalt an Unlöslichem.



b) Gravimetrische Bestimmung: Diese Methode ist umständlicher als die volumetrische, allein es können Feuchtigkeit und Unlösliches in einer und derselben Operation bestimmt werden.

Die dazu nötige Apparatur läßt sich am besten durch eine Zeichnung veranschaulichen:



I. Apparatenverbindung. II. Apparatenverbindung.

F = Filterpapierzylinder: 2 mm dick, 8 cm lang, 2,8 cm äuß. Durchm.
B = gewöhnliches Ca Cl_2-rohr.

Ausführung:

a) Gefäß A mit dem Filterpapierzylinder wird samt Stopfen getrocknet bis zur Gewichtskonstanz und genau abgewogen, ebenso Gefäß B.
b) Mindestens 10 g Kampfer (genau wägen!) werden in den Papierzylinder gebracht und die Apparatenverbindung I hergestellt.
c) Völlig getrockneter Petroläther vom Siedepunkt 40—60° C wird nun oben eingegossen. Durch Oeffnen und Schließen der Klammern K_1 und K_2 kann das Filter nach Belieben gefüllt oder entleert werden.
d) Wenn alles gelöst ist, wird Apparatenverbindung II hergestellt. Mittelst einer Saugpumpe läßt man nun Ströme getrockneter und bis zu 60° C erwärmter Luft durch den Apparat passieren, und zwar etwa zwei Stunden lang, das heißt bis die Gefäße A und B von Petroleumäther ganz befreit sind.
e) Dann werden beide Gefäße A und B wieder gewogen, zusammen mit ihren Stopfen.
Der Gesamtzuwachs von A und B zeigt die Summe von Wassergehalt und Rückstand an.
f) Gefäß A wird dann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
Dieser Zuwachs gibt direkt die Menge unlöslicher Substanz an.

Durch eine einfache Subtraktion kann dann der Wassergehalt des Kampfers ermittelt werden.

Wie man sieht, ist diese Methode ziemlich umständlich und jedenfalls nur da etwa empfehlenswert, wo sehr häufig solche Bestimmungen ausgeführt werden müssen. Sonst lohnt sich ja kaum die Anschaffung und der Aufbau der Apparatur.

Bedeutend einfacher gestaltet sich jedenfalls die:

c) Titrimetrische[1]) Bestimmung, die wohl auch als Ersatzmethode für die vorige in erster Linie in Betracht kommt, wenn es sich um die Bestimmung der Feuchtigkeit eines Kampfers handeln soll.

100 g zu analysierenden Kampfer übergießt man in einem Becherglas z. B. mit 100 cbcm einer $N/10$ Na OH-Lösung. Nach kurzer Zeit filtriert man. Von dem Filtrat werden 50 cbcm. mit einer genau eingestellten $N/10$ H_2SO_4-Lösung neutralisiert. Ist der Kampfer wasserfrei, so wird man zur Neutralisation wiederum 50 cbcm Säure brauchen. Im anderen Falle wird zur Neutralisation von 50 cbcm der zum Waschen des Kampfers benutzten Lauge wegen der stattgefundenen Verdünnung weniger Säure nötig sein, sagen wir einmal 48,7 cbcm H_2SO_4. Daraus kann nun das im Kampfer enthaltene Wasser prozentualisch berechnet werden, und zwar nach folgender Formel:

$$\frac{50 \times 100}{48,7} - 100 = 2,67\,\%.$$

[1]) G. Bonwitt: Das Zelluloid, S. 178 Unionsverlag, Berlin 1912.

Für den Kampferraffineur kommen als schädliche Verunreinigungen in erster Linie neben Wasser auch Kampferöle in Betracht, welche beide vor dem Raffinieren entfernt werden mössen, da bei einem Gehalt an Kampferölen gereinigter Kampfer sich fettig anfühlt und Wasser eine milchige Trübung bewirkt. Zur Bestimmung des Gehalts an Kampferölen dient die:

3. Reaktion mit H_2SO_4.

Als Reagens dient konz. H_2SO_4 vom sp. G. 1,838 bei 15°. In einem ganz weithalsigen Reagensglas läßt man zu 1 g Kampfer rasch 5 cbc der obigen Schwefelsäure zufliessen und beobachtet die unter tüchtigem Rühren binnen fünf Minuten sich vollziehende Temperaturerhöhung und die damit Hand in Hand gehende Verfärbung der Lösung. Zwar benützt man in der Praxis einen etwas kunstvoller gebauten Apparat, allein es ist dies wohl mehr, um der Aesthetik des chemischen Experimentierens einen Tribut zu zollen, als der Wissenschaft halber. Dieser Apparat besteht aus einem 18 cm langen, $2^1/_2$ cm weiten Reagenzglas, das mit einem Stopfen verschlossen ist, durch den die Mündung einer Burette für die Schwefelsäure, ein Thermometer und ein aus dickem Platindraht bestehender Rührer hineinragen.

Enthält der Kampfer viel Unlösliches, dann werden 5 g Kampfer in Eisessig aufgelöst und zu 10 cbc aufgefüllt. Nach der Filtration wird 1 cbc Filtrat genommen und nach obiger Vorschrift mit 5 cbc H_2SO_4 behandelt.

Um die bei dieser Reaktion auftretenden Farbenschattierungen genau bezeichnen zu können, empfiehlt sich die Verwendung einer Farbenskala, die mit Hilfe einer Zehntelnormal-Jodlösung leicht auf folgende Weise hergestellt werden kann:

$\frac{N}{800}$-lösung: lichtgelb.

1 cc $\frac{N}{10}$-lösung verdünnen auf 80 cc.

$\frac{N}{300}$-lösung: dunkelgelb.

3 cc $\frac{N}{10}$-lösung verdünnen auf 90 cc.

$\frac{N}{150}$-lösung: lichtbraun.

5 cc $\frac{N}{10}$-lösung verdünnen auf 75 cc.

$\frac{N}{30}$-lösung: braun.

10 cc $\frac{N}{10}$-lösung verdünnen auf 30 cc.

$\frac{N}{20}$-lösung: dunkelbraun.

10 cc $\frac{N}{10}$-lösung verdünnen auf 20 cc.

In Reagenzgläser von gleicher Weite eingefüllt, geben sie eine gute Farbenskala. Es ist aber dabei zu beachten, daß die Lösungen nicht sehr beständig sind und besonders in der Wärme sich leicht verändern.

Was die Dunkelfärbung der Kampferlösung durch Schwefelsäure betrifft, so rührt sie offenbar von Terpenen, Cineonen, Safrolen, Terpinonen und ähnlichen Verbindungen her, welche alle mechanisch im Kampfer festgehalten werden. Sieht man ab vom speziellen Charakter der einzelnen Verbindungen und bezeichnet jede von ihnen kurzweg als Kampferöl, so mag die folgende Tabelle, in der ein Schweröl vom sp. G. 0,960 bei 15° zum Maßstab genommen wird, einen Begriff geben von dem Gehalt an Kampferöl, wie er bei den vier Varietäten des Japankampfers vorgefunden zu werden pflegt.

Kampfer-varietät	H_2SO_4-Färbung	Entsprechend folg. Jodlösung	Maximalgehalt an Kampferöl
I.	farblos – lichtgelb	$0 - \frac{N}{800}$	—
II.	lichtgelb	$\frac{N}{800}$	Spuren
III.	lichtbraun	$\frac{N}{300} - \frac{N}{150}$	0,8 %
IV.	braun	$\frac{N}{30} - \frac{N}{20}$	2,0 %

Wertvoll für die Unterscheidung der vier Kampferarten ist ferner die:

4. Reaktion mit HNO_3.

Als Reagens dient eine ganz verdünnte Salpetersäure von spez. Gew. 1,03 mit za. 5½% HNO_3.

1 g Kampfer wird im Reagenzglas mit 10 cc dieser Säure übergossen und auf dem Wasserbad fünf Minuten lang erwärmt. Es soll während dieser Zeit die Entwicklung roter Dämpfe und die Verfärbung der Flüssigkeit beobachtet werden.

Die A-Sorten geben zum Unterschied von den B-Varietäten keine Reaktion. Sie ist überhaupt auch da, wo sie auftritt, sehr schwach.

Von anderer Seite[1]) wurde auch eine

5. Reaktion mit H Cl.

zur Prüfung des Kampfers vorgeschlagen. Speziell wurde die Löslichkeit des Kampfers in 38proz., aber ganz konzentrierter HCl vom sp. G. 1,195 für nützlich befunden, wenn es gilt, Unreinigkeiten im Handelskampfer nachzuweisen. Welcher Art diese Unreinigkeiten sind, ist mir leider nicht bekannt. Es mag aber hier besonders hervorgehoben werden, daß nach meiner Erfahrung verschiedene Kampfersorten ein und derselben Varietät mit konzentrischer H Cl trübe und farblose Lösungen geben können. Diese Reaktion kommt also für die Beurteilung des Japankampfers nicht in Betracht. Dagegen kann ferner von Wichtigkeit sein: die Bestimmung der Asche, (zu ermitteln durch Verbrennen des Kampfers in Platinschalen), der Geruch und die Härte, bezw. die Verreibbarkeit des Kampfers zwischen den Fingern. Die A-Sorten sind sehr hart und zähe, weil sie nach dem Reinigungsprozeß durch Sublimation oder Krystallisation in Benzol durch hohen Druck zu Tafeln und Blöcken komprimiert werden. Die B-Sorten werden einfach mit einer hydraulischen Presse gepreßt, um sie von dem ihnen anhaftenden Oel und Wasser zu trennen. Sie sind daher mehr oder weniger zerreiblich zwischen den Fingern.

Beurteilung des Kampfers.

I. Raffinierter A-Kampfer.

Aussehen: farblos, fast durchsichtig, in Tafeln verschiedener Größe. Sehr hart.
Schmelzpunkt: 175° C.
Petr.-Aether: klare Lösung ohne Wolken.
Mit H_2SO_4: klare, farblose Lösung, die am Licht gelb wird. Das Maximum der Färbung entspricht einer $\frac{N}{800}$-Jodlösung.
Mit HNO_3: keine Reaktion.
Asche: keine.

II. A-Kampfer.

Aussehen: Weiße komprimierte Prismen von 118 mm Höhe und 226 mm Quadratseite.
Schmelzpunkt: 173—174° C.
Mit H_2SO_4: Färbung entspricht e. $\frac{N}{800}$-Jodlösung.
Temperaturerhöhung: 13°.
Im übrigen gleich wie I.

III. Gereinigter B-Kampfer.

Aussehen: Weiße, durchsichtige Massen von zäher Konsistenz und krystallinischer Struktur.
Schmelzpunkt: 172—174° C.
Petr.-Aether: klare Lösung.
Mit H_2SO_4: lichtbraun, entspr. $\frac{N}{300} - \frac{N}{150}$-Jodlösng.
Temperaturerhöhung: 15°.
Mit HNO_3; Kampfer wird lichtgelb gefärbt. Stickoxyde entwickeln sich nur in geringen Spuren.
Asche: 0,005 % im Maximum.

IV. B-Kampfer.

Aussehen: Grauweiße, krystall. Massen.
Schmelzpunkt: 169—171° C.
Petr.-Aether: gewöhnlich Wasserspuren und unlösl. Rückstand. Dieser jedoch nie höher als 6%.
Mit H_2SO_4: braun, entspr. $\frac{N}{30} - \frac{N}{20}$-Jodlösung.
Temperaturerhöhung: 19°.
Mit HNO_3: Spuren von braunen Wolken. Die Lösung wird gelb.
Asche: 0,1 %.

Die Nitrozellulose und die Nitrierbäder.

Von L. Clément und C. Rivière.[2])

Nachdem Schönbein im Jahre 1845 zum erstenmal nitrierte Baumwolle hergestellt hatte, hoffte man diesen neuen Kunststoff in der Schießtechnik verwenden zu können. Anfänglich scheiterten aber alle derartigen Versuche an der Unbeständigkeit dieses Produkts, die sich durch spontane Zersetzung oder gar durch heftige Explosionen unangenehm bemerkbar machte. Erst 1866 gelang es Abel, die Beständigkeit der Nitrozellulose dadurch wesentlich zu erhöhen, daß er ihr unter geeigneten Bedingungen die Faserstruktur nahm und sie so einem gründlichen Reinigungsprozeß unterziehen konnte.

Aber auch in anderer Hinsicht suchte man sich die Eigenschaften der Nitrozellulose zunutze zu machen. Vor allem war es die Eigentümlichkeit dieses Produkts, sich in gewissen organischen Lösungsmitteln zu dickflüssigen, syrupösen und selbst pastenartigen Flüssigkeiten aufzulösen, die viele auf den Gedanken brachte, die Nitrozellulose zur Herstellung plastischer Massen, transparenter Häutchen und künstlicher Fasern zu verwenden. So ließ sich Parkes im Jahre 1855 sein „Parkesin" patentieren, das eine komplizierte Mischung mit Nitrozellulose als Hauptbestandteil darstellt und das als Kautschukersatz dienen sollte. 1863 gelang den Brüdern Hyatt in New-Jersey die Herstellung der auch jetzt noch überaus wichtigen Mischung von Kampfer und Nitrozellulose, der sie den Namen „Zelluloid" gaben.

---

[1]) W. Lenz. Arch. Pharm. 1911. 249. Pag. 286—298.

[2]) Moniteur scientifique 111 [5] 873—80, 1912; bearbeitet von E. Kindscher.

Ferner kam ein Ledерersatzstoff „Pergamoid" in den Handel, dessen Hauptbestandteil ebenfalls die Nitrozellulose ist. Endlich gelang es Chardonnet, aus Nitrozellulose Kunstseide zu erzeugen. Kurzum, die Verwendungsmöglichkeiten dieses Kunstprodukts sind sehr zahlreich und man braucht nur an die Fabrikation von Pulver, Kunstseide, von photographischen und kinematographischen Films sowie an die Herstellung von Lacken usw. zu denken, um ein Bild von der Bedeutung zu erhalten, welche die Nitrozellulose für die moderne Technik besitzt. Allerdings hat sie in neuerer Zeit einen starken Rivalen in der Azetatzellulose gefunden, welche die Nitrozellulose voraussichtlich aus einer Reihe von Fabrikationszweigen verdrängen wird, da sie hinsichtlich der Entflammbarkeit große Vorzüge besitzt.

Die Nitrierung der Zellulose erfolgt durch Eintauchen in ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure. Zahlreiche Theorien sind aufgestellt worden, um die Wirkung dieser Nitrierbäder zu erklären und Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Bäder und dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose zu erhalten. Croß, Bevan und Jenks nahmen an, daß sich beim Nitrieren anfänglich ein gemischter Schwefelsäureester bildet, der dann durch Hydrolyse Salpetersäureester liefert. Kullgren meinte, daß die Schwefelsäure die Bildung von Hydraten wie $HNO_3 . 3H_2O$, $HNO_3 . H_2O$ verhindert, die seiner Ansicht nach nicht die Fähigkeit besitzen, Zellulose zu nitrieren. Saposchnikow brachte den Nitrierungsgrad der Zellulose mit dem Dampfdruck der Salpetersäure im Bade in Beziehung, der augenscheinlich von dem Gleichgewicht H_2SO_4, HNO_3, H_2O abhängt. Zacharius und Müller endlich betrachteten die Zellulose als eine Substanz kolloidaler Natur, welche die Salpetersäure des Nitrierbades in gleicher Weise absorbiert, wie etwa ein kolloidaler Niederschlag die Elemente der Fällungsflüssigkeit aufnimmt.

Heute scheint es außer allem Zweifel, daß die Nitrozellulose als Salpetersäureester der Zellulose anzusprechen ist und daß die Nitrierung demnach eine Esterifizierung, also eine Gleichgewichtsreaktion darstellt. Chemisch zeigt die Nitrozellulose alle Charakteristika der Säureester. Sie wird durch Wasserstoffionen der Säuren und durch die Hydroxylionen der Basen verseift, liefert allerdings dabei nur schlecht definierte Verbindungen, da die zurückgebildete Zellulose der hydrolysierenden Wirkung der Säuren und Basen unterworfen ist. Hinsichtlich ihrer chemischen Konstitution weiß man noch nichts Bestimmtes. Green und Perkin stellten für den einfachsten Zellulosekern folgende Konstitutionsformel auf

```
OH     OH
|      |
CH—CH—CH
|   >O   >O
CH—CH—CH2
|
OH
```

Die in der Natur vorkommenden Zellulosen sind nach diesen Autoren durch Kondensation von n dieser einfachsten Kerne gebildet, und zwar wechselt die Größe von n mit der Zelluloseart. Danach würde die einfachste Formel einer nitrierten Zellulose folgendermaßen aussehen:

```
ONO2   OH
|      |
CH—CH—CH
|   >O   >O
CH—CH—CH2
|
ONO2
```

Unter Berücksichtigung des geringsten Stickstoffgehaltes, den man nach einer Nitrierung auf einer Zellulose fixiert findet, würde sich dann für n wenigstens die Zahl 12 ergeben.

Wie wir gesehen haben, haben wir es also bei der Nitrierung mit einer Gleichgewichtsreaktion zu tun und das Nitriergemisch wirkt auf die Zellulose esterifizierend. Die Komponenten eines Nitrierbades sind nun elektrolytisch dissoziierte Schwefel- und Salpetersäure, Wasser und Zellulose. Während der Esterifizierung findet fernerhin nach folgender Gleichung eine Bildung von Wasser statt:

$$\underset{\text{Zellulose}}{C(OH)p} + p\,NO_2OH = H_2O + \underset{\text{Nitrozellulose}}{C(ONO_2)p}$$

Durch die Bildung von Wasser vermindert sich die anfänglich große Reaktionsgeschwindigkeit und wird schließlich gleich Null, da mit der Nitrierung gleichzeitig die umgekehrte Reaktion, die Verseifung verläuft. Auf diese Weise gelangt man also zu einem Gleichgewicht, das von folgenden Faktoren abhängt:

1. Von der Menge des gebildeten Wassers,
2. Von den Wasserstoffionen der Schwefel- und Salpetersäure, die auf den Salpetersäureester verseifend wirken.

Es erscheint demnach interessant, über den Unterschied des Wassergehalts eines Nitrierbades vor und nach dem Gebrauch Betrachtungen anzustellen, da durch die Vermehrung des Wassergehaltes die Reaktion zum Stillstand kommt und damit das Gleichgewicht zwischen den auf der Zellulose fixierten NO_2-Gruppen und den im Bade vorhandenen (der Nitrationsmodul) erreicht wird. Hinsichtlich der elektrolytischen Dissoziation scheint die Schwefelsäure in den Bädern den Dissoziationsgrad der Salpetersäure zu beeinflussen, da die Nitrierung bei Abwesenheit von Schwefelsäure viel eher zum Stillstand kommt als bei Anwesenheit derselben. Wäre die physikalische Chemie genügend weit fortgeschritten, daß sie eine mathematische Berechnung des Dissoziationsgrades eines Nitriergemisches gestattete, so könnte man die Nitrierfähigkeit eines Bades leicht vorher bestimmen. Im folgenden wollen wir uns nun über die einfachen mathematischen Beziehungen klar werden, die den chemischen Vorgang der Nitrierung beherrschen.

Die Zusammensetzung eines ungebrauchten, neuen Bades läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$x\,\%\,H_2SO_4,\; y\,\%\,HNO_3 \text{ und } z\,\%\,H_2O \text{ und demnach}$$
$$x + y + z = 100.$$

Bezeichnet man ferner mit B das Gewicht des neuen Bades, das mit der Zellulose zusammengebracht das Gewicht A einer Nitrozellulose vom Stickstoffgehalt n % liefert, und mit B' das Gewicht des verbrauchten Bades, das die Zusammensetzung

$$x'\,\%\,H_2SO_4,\; y'\,\%\,HNO_3 \text{ und } z'\,\%\,H_2O$$
$$x' + y' + z' = 100$$

besitzt, so ergibt sich für das chemische Gleichgewicht der Nitrierung folgendes Bild:

$$\underbrace{H_2O + H_2SO_4 + HNO_3 + pk(NO_2OH)}_{\text{Gewicht des neuen Bades B}} + \underset{\text{Zellulose}}{k\,C(OH)p} \rightleftarrows \underbrace{H_2O + H_2SO_4 + HNO_3 + pk(H_2O)}_{\text{Gewicht des gebrauchten Bades B'}} + \underset{\text{Nitrozellulose}}{k\,C(ONO_2)p}$$

Es ist dann leicht einzusehen, daß bei zahlenmäßiger Berechnung des Gleichgewichts

$$B - B' = 45\,p\,k \text{ wird.}$$

Die Differenz im Wassergehalt des neuen und des alten Bades ist dann

$$\frac{B'z'}{100} - \frac{B\,z}{100} = 18\,p\,k.$$

Eliminiert man nun in den beiden Gleichungen p k, so erhält man

$$B' = B\left(\frac{z + 40}{z' + 40}\right). \qquad (1)$$

Ferner ist augenscheinlich, daß die Differenz des neuen und des alten Bades an Stickstoff gleich der Menge

des auf der Zellulose fixierten Stickstoffs ist. Dieser ist aber gleich $^{14}/_{63}$ des Gehaltes der Salpetersäure; folglich ist

$$\frac{14}{63}\left(\frac{B\,y}{100}-\frac{B'y'}{100}\right)=\frac{A\,n}{100}.$$

Ersetzen wir dann B' durch den nach Gleichung (1) erhaltenen Wert, so gelangen wir nach vorgenommener Vereinfachung der Gleichung zu

$$y-y'\left(\frac{z+40}{z'+40}\right)=\frac{9}{2}\,\frac{A}{B}\,n. \qquad (2)$$

Für 63 g verbrauchte Salpetersäure treten 18 g Wasser auf. Die Vermehrung des Wassergehalts ergibt sich demnach zu

$$\frac{18}{63}\left(\frac{B\,y}{100}-\frac{B'y'}{100}\right)=\frac{B'z'}{100}-\frac{B\,z}{100}.$$

Wird ferner B' durch den nach Gleichung (1) erhaltenen Wert ersetzt, so gelangen wir zu

$$\frac{2}{7}\left(y-y'\frac{z+40}{z'+40}\right)=\frac{z+40}{z'+40}\,z'-z. \qquad (3)$$

Werden dann die Gleichungen (2) und (3) vereinigt, so erscheint eine Zustandsgleichung, die z mit a und somit die Wassermenge des neuen Bades mit dem Nitrierungsgrad der Zellulose in Beziehung bringt:

$$z=\frac{140\,a-\frac{9}{2}\frac{A}{B}\,n\,a-180\,\frac{A}{B}\,n}{\frac{9}{2}\frac{A}{B}\,n}. \qquad (4)$$

Die Differenz z' — z ist durch den Nitrationsmodul bestimmt. Im folgenden wären nun die Schlüsse aus diesen Formeln zu ziehen.

Wird die Nitrierung allerdings in Apparaten vorgenommen, wie sie in der Industrie üblich sind, so treten Störungen auf, die bei den vorhergehenden Berechnungen nicht berücksichtigt worden sind. Während der Nitrierung verwässern nämlich die Bäder und verarmen andererseits an Salpetersäure durch Verdunstung. Dies verursacht einen vorzeitigen Stillstand der Nitrierung, so daß das für die vorliegende Mischung berechnete Gleichgewicht nicht erreicht wird. Aus diesem Grunde unterscheidet man einen theoretischen Wert für a und einen praktischen.

Das Gesetz der Module.

Hat die Zellulose das Maximum der Nitrierung erreicht, so ist eine Wassermenge a im Bade erschienen. Es scheint demnach sicher, daß der Modul in enger Beziehung zum Nitrationsgrade steht. Welche Form hat nun dieses Gesetz?

Zum Zwecke der Klarstellung dieser Frage seien im folgenden einige Versuchsergebnisse von Lunge, Leo Vignon und Berl und Klaye gegeben, bei denen die x, y, z, $\frac{A}{B}$ und n entsprechenden Werte angegeben sind. In der Endformel wurden die Buchstaben durch die entsprechenden Werte ersetzt und der theoretische Wert für a (a_{th}) berechnet. Ferner wurden alle diese Werte für a_{th} auf einen gemeinsamen Wert $\frac{A}{B}=0{,}010$ zurückgeführt, damit vergleichbare Werte erhalten wurden und ein Gesetz abgeleitet werden konnte.
Dies ergibt

$$k=a_{0,010}=\frac{a\times 0{,}010}{\frac{A}{B}}.$$

Tabelle I.

Autor	x	y	z	n	$\frac{A}{B}$	a_{th}	$k=a_{0,010}=\frac{a_{th}\times 0{,}010}{A/B}$
Lunge	63,35	25,31	11,34	13,89	0,0181	0,417	0,230
"	41,03	44,65	14,52	12,76	0,0168	0,393	0,225
"	40,14	43,25	16,61	12,31	0,0165	0,371	0,224
"	38,95	42,15	18,9	11,59	0,0156	0,344	0,220
"	58,88	19,6	21,52	10,96	0,010	0,457	0,217
"	38,43	41,31	20,26	10,93	0,0153	0,326	0,213
"	64,85	14,9	20,55	10,59	0,0284	0,590	0,208
Berl u. Klaye	35,91	40,64	19,85	10,7	0,0190	0,393	0,207
Leo Vignon	38,95	42,15	18,9	10,51	0,061	0,238	0,203
Lunge	37,20	40,3	22,5	9,76	0,0146	0,286	0,196
"	33,72	39,78	23,5	9,31	0,0143	0,272	0,190

k wechselt ziemlich regelmäßig mit n. Von einer großen Zahl von Versuchsergebnissen wurde sodann eine Kurve konstruiert, die die Aenderungen von k in Abhängigkeit von n deutlich zum Ausdruck bringt Weniger regelmäßig erscheint die Aenderung in Bädern mit geringem Wassergehalt. Dies ist nicht verwunderlich, da in derartigen Bädern infolge der Verschiedenheit der elektrolytischen Dissoziation die Gleichgewichtsbedingungen ganz andere sind.

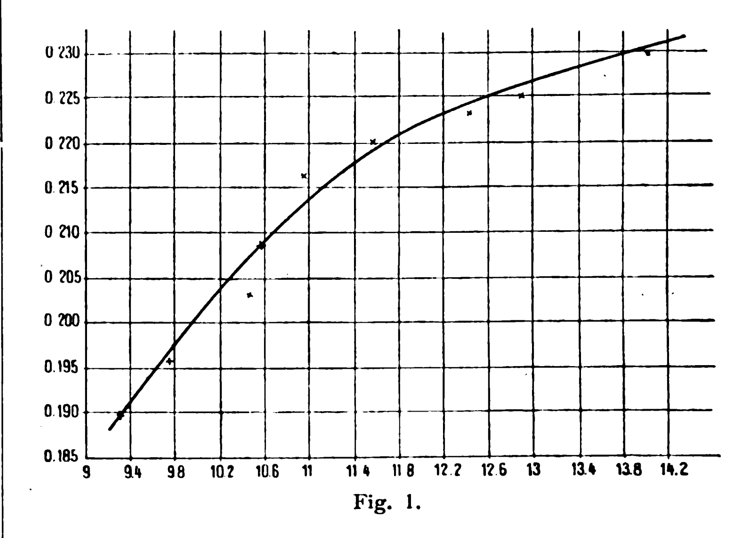


Fig. 1.

Aus allem diesen folgt: k ist eine Funktion von n [$a=\varphi(n\,a)$]. Da wir in Gleichung (4) gefunden haben, daß $z=\varphi(n\,a)$ ist, so ist auch $z=F(n)$.
Dies besagt, daß der Nitrierungsgrad eine Funktion des Wassergehaltes des Nitrierbades ist. Demnach kann man alle Elemente eines Nitrierbades im voraus berechnen.

Beispiel:

Das Verhältnis $\frac{A}{B}$ ist eine allgemein konstante Zahl, die ein- für allemal angenommen wird. Sie beträgt etwa 0,010 für Fabriken, die die Zellulose für Zelluloid nitrieren. Dies entspricht etwa 1 kg Papier für 150 kg Säuregemisch. Wir wollen nun einen Nitrationsgrad n = 11 erzielen, wie er für Zelluloidnitrozellulose erforderlich ist. Der k entsprechende Wert auf der Kurve ist 0,217. Ersetzen wir dann alle Buchstaben der Formel durch ihre Werte, so erhalten wir

$$z=\frac{140\times0{,}217-4{,}5\times0{,}010\times0{,}217\times11-185\times0{,}01\times11}{4{,}5\times0{,}01\times11}=21{,}1$$

Das Verhältnis $\frac{x}{y}$ wird im allgemeinen gleich 3 gewählt. Die berechnete Zusammensetzung des Bades würde demnach x = 59,16, y = 19,72 und z = 21,12 sein. Ein derartiges Bad gibt nun aber einen etwas geringeren Stickstoffgehalt, der der Verwässerung des Bades im Verlaufe der Nitrierung entspricht, nämlich n = 10,85,

10,90. Man berechnet darauf das Bad von neuem, indem man für n den Wert 11,15 (11 + die Differenz 11—10,85) annimmt und erhält auf diese Weise folgende Zusammensetzung des Bades:

$$x = 59{,}76, \quad y = 19{,}92 \quad \text{und} \quad z = 20{,}32,$$

die tatsächlich zu einem Nitrierungsgrade von 11% führt.

Allgemeiner Gang einer Nitrierung.

In den folgenden Ausführungen haben die industriellen Nitrierungsbedingungen keine Berücksichtigung gefunden, sondern es ist ein rein theoretischer Gang angeführt.

Nach der Nitrierung wird die Zellulose getrocknet und das erschöpfte Bad in besondere Behältnisse gebracht. Dann handelt es sich darum, das Bad wieder verwendbar zu machen, es zu regenerieren. Hierzu ist erforderlich, daß es wieder die gleiche Zusammensetzung erhält, die es vor der Nitrierung besaß und die nach der Berechnung den gewünschten Nitrierungsgrad liefert. Sei nun N die Salpetersäuremenge, die man zu 100 kg des alten Bades zugeben muß, um ihm wieder seine ursprüngliche Zusammensetzung zu geben, S die entsprechende Schwefelsäuremenge; sei ferner n der Gehalt der verwendeten Salpetersäure und s der entsprechende Wert für Schwefelsäure, so ist nach früher gemachten Angaben (Le Caoutchouc et la Guttapercha, Juni 1909)

$$N = \frac{100\left[y\left(1 - \frac{x'}{s}\right) + y'\left(\frac{x}{s} - 1\right)\right]}{n\left(1 - \frac{x}{s}\right) - y}$$

$$S = \frac{100\left[x\left(1 - \frac{y'}{n}\right) + x'\left(\frac{y}{n} - 1\right)\right]}{s\left(1 - \frac{y}{n}\right) - x}$$

Diese beiden Formeln sind zur Berechnung der für die Regenerierung eines Bades erforderlichen Zusätze sehr bequem. Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist es notwendig, daß die Auffrischung des verbrauchten Bades mit möglichst konzentrierten Säuren erfolgt. Um die täglich wiederkehrenden Regenerierungsarbeiten zu erleichtern und die jedesmaligen Berechnungen zu ersparen, kann man Linienpaare konstruieren, die auf folgendem Prinzip beruhen:

Durch den Ausdruck N z. B. sind x und y konstant. x′ ist variabel und wird durch die Analyse des Bades gefunden; n und s sind praktisch konstant. Man konstruiert nun ein System, das den Wert von N in Beziehung zu S für verschiedene Werte von x′ zeigt und erhält so eine Reihe von parallelen Linien.

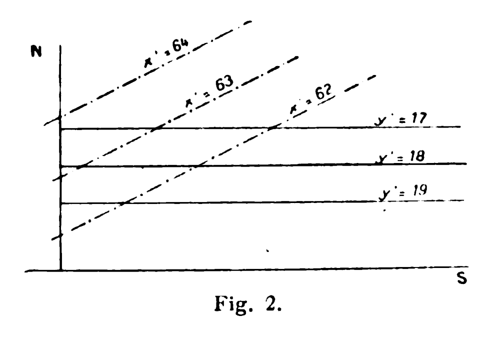


Fig. 2.

In gleicher Weise kann man Reihen von parallelen Linien zeichnen, die die Werte für N in Abhängigkei von S für verschiedene Werte von y′ ergeben. Es genügt aber auch eine einzige Linie jeder Reihe, um die nötigen Direktionen zu erhalten. Hat dann die Analyse des Bades die Zahlen für x′ und y′ ergeben, so genügt es, auf der Tafel die Durchschnittspunkte der beiden Geraden zu suchen, die diesen Werten entsprechen und die Koordinaten dieses Punktes ergeben dann die Werte für N und S ohne jede Rechnung.

Aenderungen der Gewichte der Nitrierbäder.

Das Gewicht der Nitrierbäder vermindert sich nun dadurch, daß die Nitrozellulose Stickstoff fixiert und Nitriergemisch in der nitrierten Baumwolle verbleibt. Andernteils tritt aber durch das Hinzufügen von Säure zum Zwecke der Regenerierung eine Gewichtsvermehrung ein. Trotzdem läßt sich das Gewicht des Bades nach p-Nitrierungen berechnen. Sei α der Gewichtsverlust des Bades, so ist das Gewicht Bp des Bades nach p-Nitrierungen:

$$Bp = \left[\frac{100 + N + S}{100}\right]^p (B - \alpha) - \alpha \left[\frac{\frac{100 + N + S}{100}\left(\left\{\frac{100 + N + S}{100}\right\}^{p-1} - 1\right)}{\frac{100 + N + S}{100} - 1}\right]$$

Die sich im Bad anreichernde organische Substanz muß von Zeit zu Zeit entfernt werden.

Selbstkostenpreis der Nitrozellulose.

Wichtig ist endlich noch die Beziehung zwischen dem Preis der Nitrozellulose und dem auf ihr fixierten Stickstoffgehalt. Die Verhältnisse liegen hier nicht so einfach, wie sie auf den ersten Blick zu sein scheinen. Der Kostenpunkt einer Nitrozellulose hängt einerseits vom Preise des gebundenen Stickstoffs, andererseits von den Kosten ab, die die Wasseranreicherung des Bades hervorrufen und die im Schwefelsäurezusatz bei der Regenerierung ihren Ausdruck finden.

1. Der Preis des auf der Nitrozellulose fixierten Stickstoffs: Möge p der Preis eines Kilogramms Stickstoff sein, der sich aus dem der Salpetersäure berechnen läßt, die zur Herstellung des Nitrierbades Verwendung fand. Dieser Preis p ist nicht vollkommen konstant, da er sich mit dem Titer der Säure ändert. Im folgenden sei nun eine Beziehung gegeben, die zwischen der Ausbeute und dem Stickstoffgehalt besteht.

In der Tabelle sind alle Formeln der Nitrozellulosen aufgestellt und die Molekulargewichte ohne Berücksichtigung des natürlichen Polymerisationsgrads berechnet.

Tabelle 2.

	Formel	Molekulargewicht	Ertrag	N in % = n
Zellulose	$C_{24} H_{40} O_{20}$	648	—	0
Mono	$C_{24} H_{39} O_{20} NO_2$	693	106	2,02
„	$C_{24} H_{38} O_{20} (NO_2)_2$	738	113	3,79
„	$C_{24} H_{37} O_{20} (NO_2)_3$	783	120	5.36
„	$C_{24} H_{36} O_2 (NO_2)_4$	828	127	6,75
„	$C_{24} H_{35} O_2 (NO_2)_5$	873	134	8,01
„	$C_{24} H_{34} O_2 (NO_2)_6$	918	141	9,15
„	$C_{24} H_{33} O_2 (NO_2)_7$	963	148	10,17
„	$C_{24} H_{32} O_2 (NO_2)_8$	1008	155	11,11
„	$C_{24} H_{31} O_2 (NO_2)_9$	1053	162	11,96
„	$C_{24} H_{30} O_2 (NO_2)_{10}$	1098	169	12.74
„	$C_{24} H_{29} O_2 (NO_2)_{11}$	1143	176	13,48
„	$C_{24} H_{28} O_2 (NO_2)_{12}$	1188	183	14,14

An Hand dieser Tabelle ist dann leicht zu sehen, daß eine Nitrozellulose der Klasse k mit einem Stickstoffgehalt von n gleich

$$\frac{1400\ (13 - k)}{1233 - 45\ k}$$

ist; ferner ist die Ausbeute R gleich

$$\frac{(1200 - 45\ k)\ 100}{648}$$

Eliminiert man dann k in diesen beiden Gleichungen, so erhält man eine Beziehung zwischen der Ausbeute und dem Nitrierungsgrad folgender Art:

$$n = \frac{1400}{45\,R}\,(R - 100)$$

Diese Formel sagt uns, daß sich z. B. 100 g Zellulose beim Eintauchen in das Nitrierbad bis zu einem Stick-



stoffgehalt von n% nitrieren und dann die Ausbeute R in Grammen liefern.

Die Menge des Stickstoffs, die in der Nitrozellulose vom Gewicht R enthalten ist, ist

$$\frac{n R}{100},$$

und ihr Preis

$$\frac{n R p}{100}.$$

Die Menge Stickstoff, die auf 100 g Zellulose fixiert ist, kostet demnach

$$\frac{n R p}{100}.$$

Nennen wir diesen Preis P und ersetzen wir ihn durch seinen Wert in Abhängigkeit von n, so wird

$$P = \frac{1400 n p}{1400 - 45 n}$$

das heißt der Preis ist eine Funktion zweiten Grades des Nitrationsgrades, er vergrößert sich mit Stickstofftiter, ist ihm aber nicht proportional.

2. Folgen der Wasseranreicherung: Durch die Nitrierung reichert sich im Bade Wasser an und der Stickstoffgehalt sinkt. Bei der Regenerierung des Bades muß man also Salpetersäure und Schwefelsäure zufügen. Erstere kompensiert den Verlust des Bades an Stickstoff, letztere vermindert den Wassergehalt. Demnach wäre $z - z' = a$ die Größe, die auszugleichen ist. Aus Tabelle 1 ist dann leicht ersichtlich, daß sich a mit dem Nitrationsgrad vergrößert. Die Kosten, die durch die Wasseranreicherung entstehen, sind folglich höhere bei Nitrozellulosen mit hohem Stickstoffgehalt.

Es ergibt sich also, daß trotz der größeren Ausbeute eine Nitrozellulose um so mehr kostet, je stärker sie nitriert ist. Außerdem ist bei Bädern für starke Nitrierung der Verlust durch Verdampfung beträchtlich.

Ballon- und Aeroplanstoffe.

(Schluß.)

Von Gerhard Hübener.

V. Vulkanisation. Durch die Behandlung einer Schwefel enthaltenden Gummimischung bei höheren Temperaturen eventuell unter Druck, oder durch Behandeln einer ungeschwefelten Mischung mit Schwefelchlorür bei gewöhnlicher Temperatur erhält aber erst der Kautschuk seine für die Gummi-Industrie so wertvollen spezifischen Eigenschaften in erhöhtem Maße, indem sich der Kautschuk chemisch mit dem Schwefel resp. Schwefelchlorür verbindet und nebenbei auch noch Schwefel absorbiert. Diese Schwefelungsprozesse, allgemein Vulkanisation genannt, bilden demnach den wichtigsten Punkt in der Kautschukindustrie. Die am meisten bei Ballonstoffen angewendete Methode ist die Warmvulkanisation und zwar entweder mit Dampf, oder im Doppelwandkessel mit heißer, trockener Luft unter Druck. Letztere Vulkanisationsmethode findet hauptsächlich Verwendung bei Stoffen, die mit dampfempfindlichen Farben gefärbt sind, oder bei Geweben, die selbst keinen Dampf vertragen können, z. B. Leinengewebe oder Seide.

Die bis zur Vulkanisation fertigen Ballonstoffe werden auf einen hohlen und an beiden Enden offenen Eisenzylinder von ca. 5 m Durchmesser aufgewickelt. Der Eisenzylinder ist vorher mit mehreren Lagen dicker Stoffe überzogen, die einseitig aber kräftig gummiert und mit der Gewebeseite nach außen aufvulkanisiert sind. Der Zweck dieser Stoffe ist der, einmal die Ballonstoffe besser gegen den Dampf abbinden zu können und ein Eindringen des Dampfes bei dem eventuellen Undichtwerden der Nieten und Nähte des Eisenzylinders zu verhüten, das anderemal um eine Uebervulkanisation der unteren Ballonstofflagen möglichst zu verhindern. Die Ballonstoffe werden in der Weise aufgewickelt, daß man immer zwei Stücke Gewebe auf Gewebe und Gummi auf Gummi zusammen aufwickelt. Die Gummischichten sind vorher gut eingepudert. Bei chromgelbgefärbten Stoffen muß man ebenso Gelb auf Gelb wickeln, selbst dann, wenn dieser Ballonstoff nur eine Zwischengummilage hat. Die chrombleigefärbten Stoffe behalten dann eine bedeutend schönere und leuchtendere Farbe, wie wenn ihre äußere gelbe Oberfläche in direkter Berührung mit der zu vulkanisierenden Gummischicht ist. Ob die Farbe der mit Gummi bestrichenen Seite des Gewebes leidet, spielt keine Rolle, aber die andere Seite, die spätere Außenseite des Ballons, muß gleichmäßig nnd schön gelb gefärbt sein. Einzelne einseitig gummierte Gewebe oder einzelne Stoffbahnen, die eine Innen- oder Außengummierung haben, werden in der Mitte einmal so übereinandergeschlagen, daß die gummierte und stark eingetalkte Seite aufeinanderfällt und die beiden Stoffseiten außen liegen. Dann wickelt man den Stoff unter starkem Bremsen glatt und ohne Falten auf. Durch das Aufeinanderlegen der gummierten Seite wird die Gummioberfläche glatt und da gleichzeitig beim Aufwickeln Gewebe auf Gewebe fällt, so hat dieses, und bei gefärbten Stoffen auch die Farbe, durch die Dünste der Vulkanisation weniger zu leiden. Eine Falte, welche durch das Umschlagen in der Mitte des Stückes entsteht, läßt sich leider nicht vermeiden. Sind die Stoffe glatt, ohne Falten und stramm auf den Zylinder gebracht, so werden breite, doppel- oder einseitig stark gummierte Stoffe in mehreren Lagen darübergewickelt, um das Benetzen der Ballonstoffe durch den Dampf zu verhüten. Die Breite dieser Schutzdecke muß bedeutend größer sein als die der Stoffe, weil man erstere an beiden Seiten mit Stricken fest abbindet, um den aufgewickelten Ballonstoff auch vor seitliches Eindringen des Dampfes zu schützen. Beim Vulkanisieren im Doppelwandkessel mit heißer Druckluft kann man die gummierte Schutzdecke weglassen und den Stoff einfach durch Ueberrollen einiger gewöhnlicher Stoffstreifen vor dem eigenmächtigenAbrollen schützen. Bei chromgelben Stoffen, die ja in Heißluft vulkanisiert werden müssen, ist es ratsam, auch diese Schutzdecke beizubehalten, da jede Spur von Feuchtigkeit bei der Vulkanisation zersetzend auf das Chromblei einwirkt. Der auf den Zylinder, wie beschrieben, aufgewickelte und bandagierte Stoff wird auf einem Wagen in den Kessel eingefahren und der Kessel geschlossen. Zweckmäßig ist es, dem Eisenzylinder während der Vulkanisation eine langsam drehende Bewegung zu geben, da durch dieselbe ein möglichster Ausgleich der Temperatur, die in einem derartig großen Kessel niemals ganz gleichmäßig verteilt ist, erzielt wird. Die Vulkanisationsdauer richtet sich ganz nach der Stärke des Gewebes und nach der Dicke der Gummiauflage, sowie nach der Länge der Stücke, d. h. nach der Zahl der aufgewickelten Lagen. Bei der Vulkanisation im direkten Dampf wird man 50 Minuten bis 1½ Stunden geben können und darf dabei eine Temperatur von 133° nicht überschritten werden. Bei der Vukanisation im Doppelwandkessel mit heißer Druckluft liegen die Vulkanisationszeiten zwischen einer Stunde und 2½ Stunden und die Temperatur soll 129° bis 130° nicht übersteigen. Der Luftdruck kann 4—6 Atm. betragen. Nach beendeter Vulkanisation wird der Zylinder aus dem

Kessel herausgezogen und so lange stehen gelassen, bis der Stoff sich abgekühlt hat, da man sonst leicht Falten in den noch warmen Stoff erhält. Stoffe mit Innen- oder Außengummierung werden auf ihrer gummierten Seite nochmals mit feinen Paraffintalkum gepudert und dann auf beiden Seiten, auch auf der Gewebeseite, gut abgebürstet. Diese allgemein übliche Heißluftvulkanisation in doppelwandigen Kesseln auf der Trommel ist aber nicht gerade vorteilhaft, da die in erheblicher Dicke aufgewickelten Stoffe einen außerordentlich schlech-

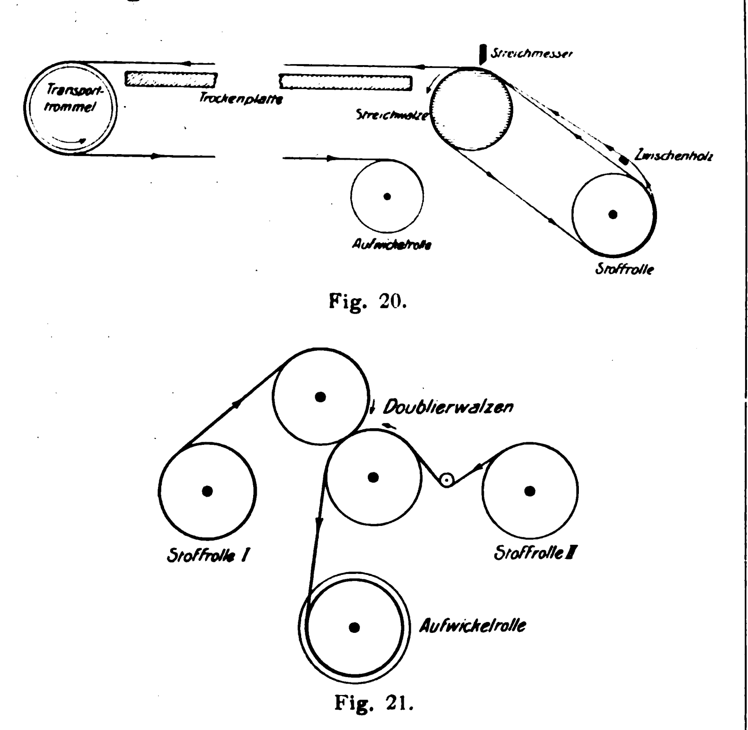


Fig. 20.

Fig. 21.

ten Wärmeleiter bilden. Wird daher schnell, also bei hoher Temperatur vulkanisiert, so werden die unteren Schichten, die sich auf der Eisentrommel befinden und die äußeren Lagen des Stoffes vulkanisiert sein, ehe die Reaktion im Inneren begonnen hat, oder übervulkanisiert sein, wenn die inneren Schichten gerade erst gut sind, da, sobald der Druckausgleich in den inneren Lagen des Stoffes erfolgt ist, auch alle Zirkulation der heißen Luft aufhört. Um das zu vermeiden, müßte man, wie dies in Amerika angewendet wird, zwischen den Stoff eine Zinnfolie in ebensolcher Länge einlaufen lassen, damit der Temperaturausgleich stattfinden kann und die gleichmäßige Vulkanisation der ganzen Stofflänge auf allen Umwickelungslagen dadurch selbstverständlich wird. Selbst wenn man in den Heißluftkessel auch stark erhitzte Luft eindrücken wollte, so wäre wenig erreicht, da der Stoff ja einen schlechten Wärmeleiter bildet und der Druckausgleich, wie schon erwähnt, alles aufhebt. Es ist deshalb erforderlich, mit dieser Einrichtung bei

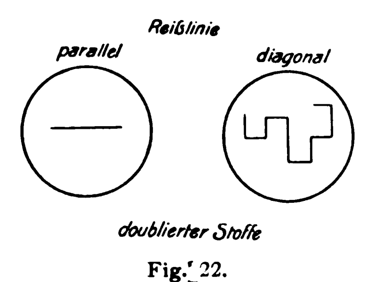


Fig. 22.

niedrigen Temperaturen mit langer Vulkanisierungsdauer zu arbeiten. Selbst dann aber sind Unterschiede zwischen dem Vulkanisierungsgrad der äußeren und inneren Schichten unvermeidlich. Das Verfahren ist deshalb nicht einwandfrei. Es ist aber auch sehr umständlich und ferner kostspielig, da viel Arbeit damit verknüpft ist und durch das Einsetzen und Herausbringen der Stücke in resp. aus dem Kessel große Wärmeverluste entstehen, da diese Arbeiten nicht vorgenommen werden können, ohne den Kessel lange und weit zu öffnen. Besser ist jedenfalls das Verfahren, die Stücke in einer Heizkammer aufzuhängen. Es wird dann eine absolut gleichmäßig vulkanisierte Ware erzielt und die Vulkanisierung kann ferner bei höherer Temperatur,

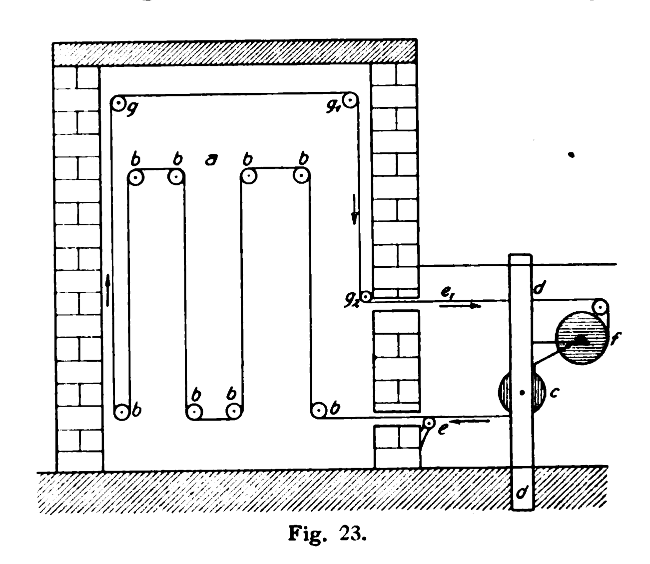


Fig. 23.

also in kürzerer Zeit bewirkt werden. Doch haften auch diesem Verfahren in Bezug auf das Ein- und Ausbringen der Stoffe noch große Uebelstände an. Warrigtons kontinuierlicher Vulkanisierofen verdient jedoch hervorgehoben zu werden. Dieser Ofen, der gegenwärtig in England viel in Anwendung ist, besteht aus einer rechteckigen, gemauerten Kammer a von etwa 3 m Weite und 5 m Tiefe, in welcher in passenden Abständen auf dem Boden und an der Decke die Walzen b angebracht sind. Diese Walzen werden mittels Zahngetrieben bewegt. Der zu vulkanisierende Stoff wird auf eine Walze aufgebäumt und diese in die Lager c

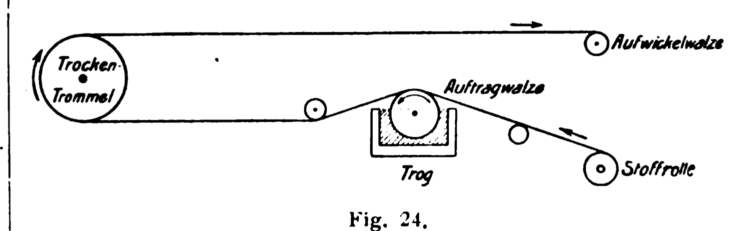


Fig. 24.

des Gestelles d außerhalb der Kammer eingesetzt. Mittels einer Kette wird der Stoff durch den Schlitz e in die Kammer eingeführt, indem das andere durch den Schlitz e¹ austretende Ende der Kette durch Ingangsetzen der Walze f angezogen wird. Diese Walze wird mittels eines Friktionsvorgeleges angetrieben. Die Kammer wird mit Dampf geheizt. Der Stoff bewegt sich langsam in Zickzackform über die Walzen b, verläßt die Kammer über die Walzen g, g¹ und g² und den Schlitz e¹. Sobald der Stoff an der Walze f anlangt, wird die Kette abgenommen und der Stoff wickelt sich nun auf die Walze auf. Die vom Eintritt des Stoffes in die Kammer bis zu dessen Wiederaustritt verstreichende Zeit beträgt 2 bis 3 Stunden und kann genau geregelt werden, so daß der Durchzug durch die Kammer genau den Vulkanisationsbedingungen angepaßt werden kann und die Stoffe beim Verlassen der Kammer fertig vulkanisiert sind. Während der Arbeit wird natürlich die Kette nicht mehr für die folgende Stücke benutzt, sondern es wird ein Stück an dem anderen befestigt. An das Ende des letzten in der Tagesarbeit

durchgehenden Stoffes wird wieder die Kette angehängt und dadurch der Ofen wieder zu sofortiger Arbeitsaufnahme am folgenden Tage vorbereitet. Die Temperatur des Ofens wird natürlich durch Thermometer, die an verschiedenen Stellen eingesetzt sind, genau kontrolliert.

Für ganz feine Stoffe werden vorzugsweise die Kaltvulkanisationsmethoden verwendet. Hiervon ist zunächst die Vulkanisation mit einer Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff zu nennen. Man findet vielfach die Ansicht verbreitet, daß die auf kaltem Wege nach dieser Methode vulkanisierten Waren von geringerer Haltbarkeit sind. Diese Ansicht trifft jedoch nicht generell zu, wenn auch die Ware, die bei der Heißvulkanisation bei gleicher Zusammensetzung ein tadelloses Fabrikat gegeben hat, bei Anwendung der Kaltvulkanisation oft nicht befriedigende Resultate hervorbrachte. Der Grund dieses negativen Erfolges ist jedoch nicht in der Methode, sondern z. B. in Mischungen mit Ingredientien, die sich nicht mit Chlorschwefel vertragen, zu suchen. Der wichtigste Punkt, der bei der Vulkanisation berücksichtigt werden muß, ist die bedeutende Reaktionsfähigkeit des Chlorschwefels mit anderen Körpern als Gummi. Zinkoxyd oder Kalkhydrat enthaltende Mischungen sind einfach bei der Vulkanisation mit Chlorschwefel zu verwerfen, da solche schlechte Resultate liefern müssen. Die bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Kautschuk stattfindende Reaktion verläuft selbst bei relativ großen Mengen von Chlorschwefel durchaus quantitativ. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Addition von Chlorschwefel an den Kautschuk vollzieht, ist aber von dem Verdünnungsgrade, in welchem derselbe zur Anwendung gelangt, bedingt, d. h. sie wird um so mehr abgeschwächt, je größer die Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff ist. Als Lösungsmittel hat sich Schwefelkohlenstoff am besten bewährt, da sein Siedepunkt konstant ist und nicht zu hoch, unter 100°C., aber auch nicht zu niedrig liegt, ferner ist er ein gutes Quellungsmittel für Kautschuk, so daß er schneller in den Gummi eindringt, als das Schwefelchlorür von der äußeren Gummischicht gebunden ist, so daß eine gleichmäßige Durchvulkanisierung der ganzen Gummischicht erreicht wird. Wenn jedoch das Lösungsmittel einen zu niedrigen Siedepunkt hat, so kann ein Eindringen in die Gummischicht nur wenig stattfinden, außerdem wird die Konzentration schnell zunehmen und die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlorschwefel und Gummi sehr gesteigert, eine homogene Durchvulkanisation ist also nicht zu erwarten. Ein schnell verdampfendes Lösungsmittel bringt natürlich auf der Oberfläche, von der es verdampft, eine mehr oder weniger erhebliche Temperaturerniedrigung hervor, die bei Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu Taubildung auf der Gummioberfläche führt und eine Zersetzung des Chlorschwefels hervorruft, wodurch wieder auf dem Gummi übelriechende Produkte entstehen, die sich nachher schwer beseitigen lassen. Benzin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel kommen nicht in Frage, da Benzin nicht konstant siedet und nicht schnell genug in die Gummischicht eindringt. Benzol wäre nur in reinster Form verwendbar und in dieser wie auch der Tetrachlorkohlenstoff zu teuer. Man achte darauf, daß Schwefelkohlen-

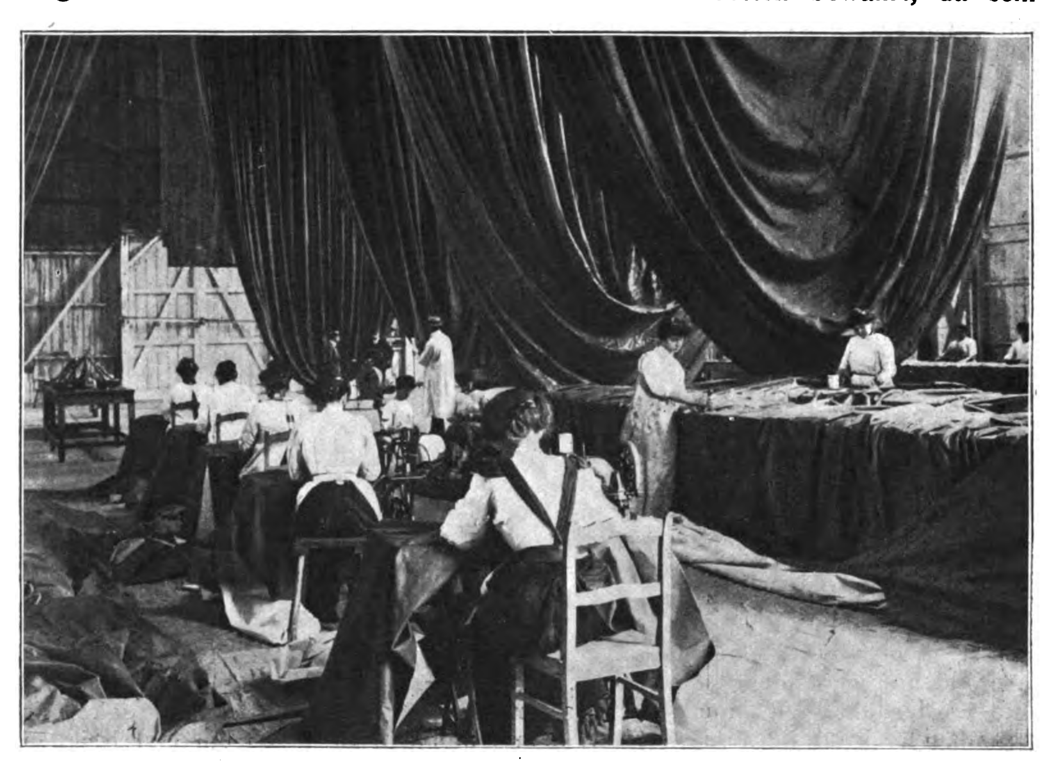


Fig. 25. Fabrikation von Hüllen für Luftballons (Franz Clouth, Köln-Nippes).

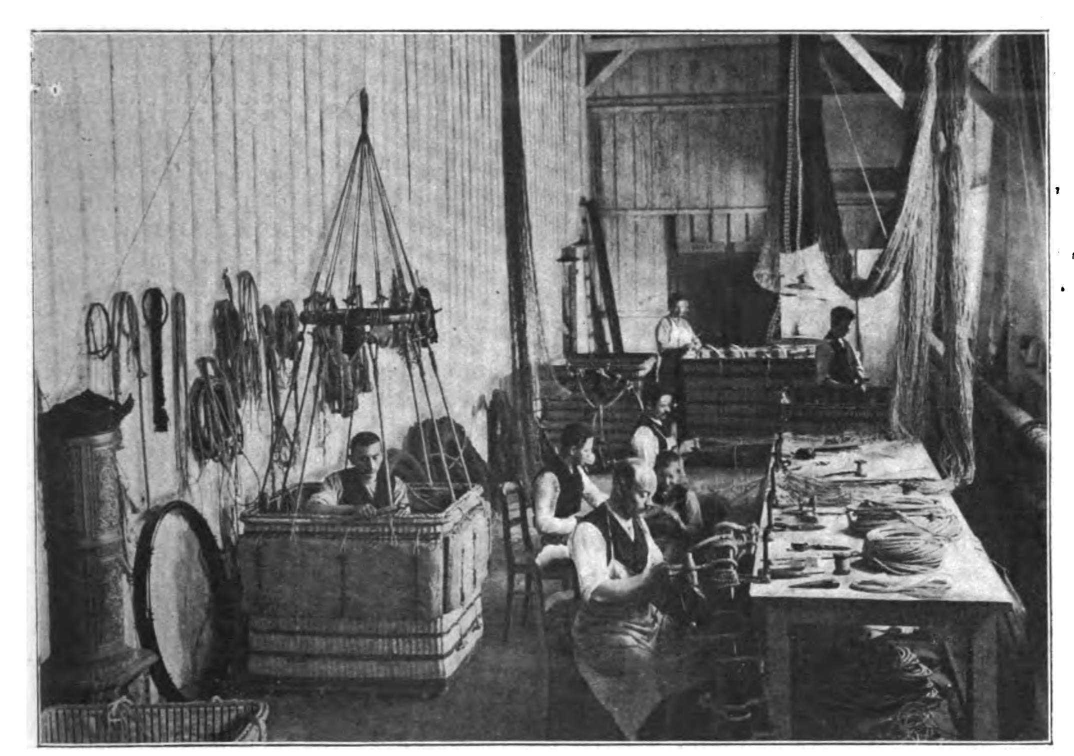


Fig. 26. Fabrikation von Körben, Netzen usw. für Luftballons (Franz Clouth, Köln-Nippes.)

stoff und Chlorschwefel vollständig trocken sind, da Wasser den Chlorschwefel zersetzt, indem hauptsächlich Salzsäure nnd Schwefel gebildet werden. Die Kaltvulkanisation mit Chlorschwefellösung erfordert folgende Einrichtung: In einem langen, schmalen, mit Bleiblech ausgeschlagenen Holztroge dreht sich leicht eine aus Buchsbaumholz tadellos rund gefertigte Walze, deren Durchmesser so bemessen ist, daß sie über den Rand des Troges hinausragt. Der Trog wird kurz vor dem Vulkanisieren mit der Schwefelkohlenstoff-Schwefelchlorürlösung, die aus 1—2½ Teilen Schwefelchlorür und 100 Teilen Schwefelkohlenstoff besteht, gefüllt und der Stoff gleitet dann, straff gespannt, über die Walze hinweg, die soviel von der Flüssigkeit aus dem Troge entnimmt, als gerade zur Vulkanisation der Gummischicht auf dem Stoffe erforderlich ist. Nach der Benetzung mit der Vulkanisierflüssigkeit wird der gummierte Stoff über eine Wärmtrommel geleitet, wodurch die Entfernung gebildeter Nebenprodukte und des Lösungsmittels erzielt wird und schließlich durch eine Aufwickelvorrichtung aufgerollt. Die Holzwalze muß genau rund und spiegelglatt sein und darf sich im Gebrauch nicht verziehen, da der Stoff sonst ungleichmäßig benetzt werden und Flecke und Streifen erhalten würde. Neuerdings werden statt der hölzernen, Porzellanwalzen und -tröge verwendet. Je mehr sich der Stoff nun aufwickelt, desto rascher läuft er auch, weil der Umfang der Rolle immer größer wird, das ist aber von geringer Bedeutung, denn je schneller die Rolle läuft, um so mehr Vulkanisierflüssigkeit nimmt sie zwar mit, diese bleibt aber auch desto kürzere Zeit mit dem Gummi in Berührung. Der gummierte Stoff wird daher von Anfang bis zu Ende gleichmäßig vulkanisiert. Der Stoff darf demnach auch nicht zu langsam über die Rolle gleiten, da dann der Fall eintreten kann, daß er nicht vulkanisiert. Nach der Vulkanisation wird der Stoff zum Ausdünsten in einen gut ventilierten Ranm gehängt. Zu beachten sind noch die äußerst giftigen Dämpfe der Vulkanisierflüssigkeit, die besondere Vorsichtsmaßregeln und Ventilationseinrichtungen erfordern.

Eine andere Methode der Kaltvulkanisation gummierter Gewebe ist die mit Chlorschwefeldämpfen. Die Stoffe werden in einem luftdichtschließenden Raume, welcher oben und unten mit Rollen, über welche die Stoffe in Schlangenlinien geführt werden, und außerdem mit einer Vorrichtung versehen ist, welche die Stoffe in einer fortwährend rundlaufenden Bewegung erhält, ähnlich wie beim Warmvulkanisierofen. Der Raum muß bedeutend breiter sein als der Stoff und eine gute regulierbare Ventilationseinrichtung besitzen. Unter den mit Chlorschwefel gefüllten Becken befinden sich zweckmäßig kleine Heizkörper, um die Verdampfung des Chlorschwefels zu beschleunigen, im übrigen aber sorge man dafür, daß die Raumtemperatur während der Vulkanisation 25° nicht übersteigt, außerdem sollen die Dämpfe nicht zu nahe am Stoff, sondern möglichst seitwärts und tief am Boden entwickelt werden. Die Menge des Chlorschwefels berechnet sich nach der Größe des Raumes, der Stärke der Gummischicht und der Zeit der Einwirkung. Ein Stoff mit 100 g Zwischengummi wird bei 5% Chlorschwefel in 30 Minuten ausvulkanisiert sein. Nach beendeter Vulkanisation werden die Ventilatoren in Betrieb gesetzt oder besser, trockene Luft durch den Raum geblasen, um allen Chlorschwefel zu entfernen. Nach dem Herausnehmen wird der Stoff wie bei der Vulkanisation mit Chlorschwefel-Lösung mindestens 24 Stunden zum völligen Ausdünsten in einem Trockenraum aufgehängt. Feuchtigkeit ist auch bei dieser Methode zu vermeiden und auf trockenen Vulkanisierraum und Luftspeicher zu achten. Die sich bildende gasförmige Salzsäure ist es auch hier, die in Verbindung mit Wasser das Gewebe unter Bildung von Hydrozellulose schwächt. Eine Nachbehandlung mit Ammoniak, um die Salzsäure zu neutralisieren, ist nicht ratsam, da erfahrungsgemäß ein Ueberschuß von Ammoniak auf Gewebe und Gummischicht ungünstig einwirken.

Nach der Vulkanisation wird der Stoff gemessen, gewogen und sein Quadratmetergewicht bestimmt.

Die Fabrikation der Ballonstoffe ist damit beendet, und wenn der Stoff sich nach den im folgenden Kapitel beschriebenen Prüfungen als geeignet erwiesen hat, so kann mit der Herstellung des Ballons begonnen werden. Für die Aufbewahrung der Stoffe sowohl wie der Ballone ist von großer Wichtigkeit, daß der Raum möglichst dunkel ist, weshalb auch die Hallen für letztere zweckmäßig mit gelben oder roten Scheiben versehen sein sollten, besonders wenn die Fenster nach Osten liegen. Ferner müssen naßgewordene Ballone, um ein Stockigwerden der Stoffhülle zu verhüten, möglichst in Zugluft, keinesfalls aber in der Sonne gut getrocknet werden, bevor man sie lagert.

B. Die Herstellung der Aeroplanstoffe.

Die Fabrikation der Aeroplanstoffe deckt sich im grossen und ganzen mit der von Ballonstoffen, es sollen deshalb im folgenden nur einige besondere Merkmale hervorgehoben werden.

Als Gewebe für Aeroplanstoffe eignet sich sehr gut Leinengewebe. Während nämlich bei Ballonstoffen eine gewisse Dehnbarkeit gefordert wird, ist eine solche bei Aeroplanstoffen geradezu zu verwerfen, hier verlangt man gerade solche Stoffe, die sich möglichst wenig dehnen, um ein Durchbiegen der Tragflächen zu vermeiden, und diesem Zwecke entspricht das Leinengewebe entschieden, besser als das geschmeidige Baumwollgewebe. Bei der Auswahl des Gewebes und seiner Prüfung gelten dieselben Maßregeln wie beim Ballonstoff. Größere Unregelmäßigkeiten, Knötchen und sonstige Webefehler dürfen nicht vorhanden sein.

Bei der Gummierung zeigt sich bei den Aeroplanstoffen die Notwendigkeit der Undurchlässigkeit von Gas nicht so erforderlich, da es auf Gasdichte nicht ankommt, sondern sogar eine Porosität von 10% der ganzen Tragfläche vorhanden sein darf, ohne das Tragvermögen des Tragdecks zu vermindern. Die Verwendung des gummierten Aeroplanstoffes geschieht mehr aus dem Grunde, um die inneren Teile eines Tragdecks, bestehend aus Draht, Holz mit Leim etc. vor Feuchtigkeit zu schützen, ganz abgesehen davon, daß die Faser, wie eingangs erwähnt, durch Aufsaugen von Flüssigkeit das Gewicht des Aeroplanes ganz bedeutend vermehren würde und mitunter sogar soweit vermehren könnte, daß ein Aufstieg unmöglich ist. Ein Aufplatzen der Holzfugen oder ein Durchrosten von Spanndrähten würde natürlich sehr verhängnisvoll werden. Für Flugapparate darf auch nur beiderseitig gummierter Stoff verwendet werden, um ein Allzustraffwerden bei Feuchtigkeit und Locker- und Faltigwerden bei Trockenheit zu verhüten. Ebenso wie beim Ballonstoff stellt man auch hier metallisierte Stoffe her.

Abschweifend vom Thema seien hier noch kurz einige Gummiartikel erwähnt, die bei den Aeroplanen mit Vorteil Verwendung finden. Hierher gehören die sogenannten Federungsringe, die in Verbindung mit den Kufen und Radreifen des Flugzeuges das Aufprallen beim Landen ganz erheblich abschwächen. Bekanntlich stößt das Flugzeug beim Landen zuerst mit den Rädern auf die Erde. Die pneumatischen Reifen, mit denen die Räder versehen sind, mildern schon etwas den Aufprall. Die Räder schnellen in die Höhe, die an der Achse befestigten Federungsringe geben nach und das Flugzeug landet sanft auf den Kufen. Es ist selbstverständlich, daß der auf Zug ganz enorm beanspruchte Gummistrang nur erstklassiges Material sein darf. Versuche darüber,

wie groß die Beanspruchung solcher Ringe beim Aufprall unter Umständen sein kann, wären sehr interessant. Man unterscheidet bei der Konstruktion des Rädergestelles mehrere Arten von Gummifedern, so verwendet man z. B. Gummiringe, in welche die Radachse eingehängt wird, oder Aeroplan-Radspanner, welche aus mehreren dünnen Gummifäden zusammengesetzt sind, umsponnen und oben und unten von Stahlklammern gehalten werden. Diese Art der Radspanner findet bei Flugzeugen Verwendung, deren hinterer Teil auf einem verstellbaren Rade ruht. Die Benutzung von Stahlfedern geschieht heute nur noch aus Billigkeitsgründen, wiegt doch eine Stahlfeder ungefähr das Dreifache einer Gummifeder, bei gleicher Zugbeanspruchung, und wird eine Stahlfeder häufig bei übermäßiger Beanspruchung aufgezogen, wenn sie nicht ganz durchbricht. Die Radkränze der Aeroplane werden mit pneumatischen Reifen montiert. Um dem vielfachen Wunsche der leichten Bauart gerecht zu werden, an Federungsvermögen jedoch nichts einzubüßen, haben sich denn auch die Gummifabriken daran gemacht, den schweren Automobil-Pneumatik in einen leichten Aeroplanreifen zu verwandeln. Es sind dies die sogenannten Drahtreifen, die sich durch ein äußerst starkes Zeuggespann mit nur an der Laufseite befindlichen Gummidecken auszeichnen. Bei den Aeroplanen haben also Drahtreifen gegenüber von Wulstreifen wegen ihrer größerer Leichtigkeit und Elastizität den Vorzug.

Aus vorstehenden kurzen Ausführungen ist ersichtlich, eine wie große Rolle Gummiwaren für die Luftschiffahrt spielen, und welchen Anteil die gute Qualität dieser Gummiwaren an den großen Erfolgen hat, welche die Luftschiffahrt bereits erzielte und hoffentlich weiter erzielen wird. Es bestehen genug Möglichkeiten, um die Elastizität des Gummis bei den so übermäßig beanspruchten Aeroplanen weiter auszubeuten und nun verschiedene andere beanspruchte Teile durch die Verwendung von Gummi vor Zerstörung usw. zu schützen.

Tabelle 4. — **Ballonstoffe nach der Kontinentalliste.**

Nr.	Bezeichnung	Gewebestoff	Gewicht pro Quadratmeter — gr	Zerreißfestigkeit pro Quadratmeter — kg	Verwendung für	Bemerkungen
1.	Einfach gummierte Stoffe, Nr. 1002	Seide, grau	150	300—430	Ballonmodelle	Reagiert leicht auf elektrische Einflüsse und wird deshalb wenig verwendet.
2. u. 3.	Einfach gummierte Stoffe, Nr. 1000 und 1001	Baumwolle, grau od. gelb	195	900—950	Versuchballons, Freiballons bis 300 cbm, Reklameballons	Für Landheer, Marine, drahtlose Telegraphie.
4.	Doublierte Stoffe, Nr. 1003	grade (parallel) doubliert	220	800—900	Starre Luftschiffe	Typ Zeppelin. Genügen für einen Aktionsradius von mehreren Hundert Kilometern.
5.	Doublierte Stoffe, Nr. 1004 Nr. 1005 Nr. 1006	schrägfädig (diagonal)	290 330 260	900—950 900—950 620—750	Freiballons Militärfesselballons	Die meisten Ballons der Gordon-Bennet-Rennen 1908 waren aus diesem Stoff gefertigt. Hält ungefähr 100 Aufstiege aus ohne Ausbesserung. Leicht zusammenzulegen und aufzubewahren. Im Marokkofeldzug bei Casablanca hielten sich Fesselballons, aus diesem Stoff gefertigt, über drei Monate lang ohne wesentlichen Gasverlust in der Luft.
6.	Doublierte Stoffe, Nr. 1007	gradfädig	330	1500—1600	Kleine Kraftballons bis 4000 cbm	Typ Henry de la Vaux. Ein aus diesem Stoff gefertigter Ballon von 1000 cbm Gasinhalt kann ohne Schaden zu erleiden öfter gefüllt und entleert werden.
7.	Doublierte Stoffe, Nr. 1009	gradfädig	380	2000	Mittelgroße Kraftballons über 4000 cbm bis große Lenkballons halbstarrer und unstarrer Konstruktion	Typ Lebaudy, Patrie, République, Ville de Paris, Clement Bayard.
8.	Doublierte Stoffe, Nr. 1010	gradfädig	320	2000		
9.	Doublierte Stoffe, Nr. 1011	schrägfädig	390	1200—1300		——
10.	Doublierte Stoffe, Nr. 1012	schrägfädig	380	1200—1300		Ohne Außengummierung.
11.	Dreifacher Ballonstoff, Nr. 1013	—	475	2240—2260	Große unstarre und halbstarre Kraftballons	Bestehen entweder aus zwei gradfädigen und einer diagonallaufenden oder aus drei grade doublierten Stoffbahnen.
12.	Klebestoff, grau Nr. 1014	—	145	—	—	Klebstoffe zum Zusammensetzen der Stoffbahnen oder zu Reparaturen werden meist geschnitten geliefert. Nr. 12 und 13 sind einfach gummiert (auf nur einer Seite), Nr. 14 ist auf einer Seite vulkanisiert, auf der anderen unvulkanisiert.
13.	Klebestoff, gelb Nr. 1015	—	145	—	—	
14.	Klebestoff, double faced, Nr. 1016	—	220	—	—	
15.	Doublierte Stoffe, Nr. 1017	schrägfädig	200—260	600—700	Kraftballon-Luftsäcke (Ballonets)	Da diese Ballonets nur als Reservebehälter für das Gas dienen, kann der Stoff leicht sein. Er wird auch als Ueberzug der starren Ballons verwendet.
16.	Doublestoff, Nr. 1018	grade doubliert	260	750—900		

Tabelle 5. — **Aeroplanstoffe nach der Kontinentalliste.**

Nr.	Stoff	Gewicht pro Quadratmeter Gramm	Zerreißfestigkeit pro Quadratmeter Kilogramm	Verwendung usw.
1	Beiderseitig gummiert, Nr. 100 b	155	1300	Ramiestoff. Wird wie Nr. 2, 6, 7 benutzt.
2	„ „ „ 110	140	1000	Baumwollstoff. Verwendung wie Nr. 6 und 7.
3	„ „ „ 123	125	900	Baumwollstoffe. Für geringe Beanspruch. geeignet, vornehmlich für Modelle, zum Bekleiden der Streben und Propellerflügel.
4	„ „ „ 126	120	850—950	
5	„ „ „ 127	105	800	
6	„ „ „ 128	115	900—1000	Für motorlose Gleitflieger und untere Tragflächen an Doppeldeckern sowie zur Bekleidung des torpedoartigen Rumpfes.
7	„ „ „ 129	140	1150—1200	
8	„ „ „ 130	180	1600—1800	Leinenstoff. Das geeignetste Material zum Bekleiden der Tragflächen, sowohl für Eindecker als auch für die obere Fläche der Biplanes. Typ Farman, Delagrange, Esnault-Pelterie, Bréquet, Kapferer, Voisin, Zipfel, Brabazon, de Caters, Blériot, Wright.
9	„ „ „ 131	130	1000	Leinenstoff.

Für die Luftschiffe der deutschen Armee werden vom Luftschifferbataillon folgende Anforderungen gestellt:

Tabelle 6.

Typ	Gewicht pro Quadratmeter nicht mehr als Gramm	Zerreißfestigkeit pro Breitenmeter mindestens Kilogramm	Zerplatzfestigkeit mindestens Atmosphären
Freiballons	280—285	450—800	0,40
Drachenballons	280—285	900—1000	0,60
Kraftballons	bis 340	1400	0,45

Alle Stoffe müssen vulkanisiert, und anilingelb gefärbt sein. Bei ruhigem Aufenthalt in der Halle soll der Gasverlust nicht mehr als $1^1/_2$ Volumprozent in 14 Stunden betragen.

Als führende Firmen in der Herstellung von Ballon- und Aeroplanstoffen seien genannt für Deutschland: Continental-Caoutchouc- und Gutta-Percha-Co., Hannover; Metzeler & Co., A.-G. München; Franz Clouth, Cöln-Nippes; für Oesterreich: Vereinigte Gummiwarenfabriken Harburg-Wien; für Rußland: Société Russo-Americaine; für Frankreich: Société des Telephones. Als Standard-Typen an gummierten Ballon- und Aeroplanstoffen können die in Tabelle 4 und 5 aufgeführten Sorten gelten, die allen anderen im Handel befindlichen Qualitäten als Muster gedient haben und noch dienen.

Ganz kurz soll noch erwähnt werden, daß sich in allerneuester Zeit Aeroplantragflächen, welche mit einer Lösung von „Cellon“ bestrichen waren, gut bewährt haben. Die mit Cellon überzogenen Stoffe sollen eine große Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse besitzen. Sie sind in hohem Maße gas- und wasserdicht und werden weder von Oel noch Benzol, Benzin, Petroleum oder Seife angegriffen. Der Cellonlack erzeugt auf den Tragflächen eine emailleartige Schicht von solcher Glätte, daß hierdurch der Luftwiderstand ganz bedeutend verringert wird. Auch wird die Leinwand durch den Cellonlack in ein mechanisch außerordentlich festes Material umgewandelt und ihre Zerreißfestigkeit ganz wesentlich gesteigert. Fernerhin vermag man dem Cellonlack jede beliebige Färbung, silbergrau, feldgrau, gelb oder rot zu geben. Die rote Farbe wird neuerdings mit Vorliebe in südlichen Ländern als Schutz gegen die Sonnenbestrahlung angewandt.

Für Hydroplane hat man einen besonders gegen Seewasser widerstandsfähigen Lack herzustellen vermocht, welcher nicht nur die Tragflächen, sondern auch die Holz- und Metallteile der ersteren schützt. Auch die ganz besonders schwierige Frage der Gewinnung eines dauernd weichbleibenden, gegen atmosphärische Einflüsse vollständig widerstandsfähigen Ballonstoffes von hoher Gasdichte soll mit Hilfe des Cellon kurz vor der Lösung stehen. Um vollständig zu sein, muß schließlich noch des neuen Metallspritzverfahrens von Schoop gedacht werden, welches für metallisierte Ballonstoffe von Wichtigkeit ist.

Bücher-Besprechungen.

Auskunftsbuch für die chemische Industrie. Herausgegeben von **H. Blücher.** — 8. Auflage 1912/13. — Verlag von Franz Siemenroth in Berlin SW. 1913. — Preis geb. M. 15.—

Das eigenartige Werk hat in etwa einem Jahrzehnt es schon zur achten Auflage gebracht und damit seine Existenzberechtigung als Nachschlagebuch zur Genüge bewiesen. Das Auskunftsbuch soll eine Information über alle dem Einzelfachmann sonst ferne liegende Zweige der chemischen Technik ermöglichen und zwar nach der wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Seite; gerade die Angabe von Preisen für die einzelnen Artikel ist praktisch besonders wertvoll. Neuerungen sind stets hervorgehoben. — Der Umfang des Buches ist auf za. 1400 Seiten angewachsen, es werden — nach großen Schlagwortgruppen geordnet — alle für die chemische Industrie sowie für den Gebrauch im chemischen Laboratorium wichtigen Stoffe und Produkte, weiter die Materialien zu ihrer Erzeugung, dann die Fabrikationsmaschinen und Apparate, Untersuchungsinstrumente, Gerätschaften etc. berücksichtigt. Das „Auskunftsbuch“ ist so allmählich zu einem Ausrüstungsstück der Fabriken und Laboratorien, der Chemiker und Industriellen geworden und dürfte unsern Lesern sicher wertvolle Dienste leisten. -s.



Die Luminographie. Ein einfaches Verfahren zur Herstellung photographischer Kopien von Artillerieoberst a. D. **J. Peter** und Prof. Dr. **L. Vanino.** Mit 15 Abbildungen. — A. Hartlebens Verlag in Wien und Leipzig. Preis 2.60 Mk.

Die stark geglühten Sulfide der alkalischen Erden zeigen in hohem Grade die Eigenschaft der Phosphoreszenz; man hat neuerdings die Herstellung und Eigenschaften solcher „Bologneser Leuchtsteine" („Balmainscher Masssen", „Phosphore" etc.) genauer untersucht und gefunden, daß sehr geringe Beimengungen von anderen Metallen und der Zusatz von Flußmitteln die Leuchtkraft sehr erhöhen.

Die Autoren benützen nun derartige Luminophore, um Bilder, Zeichnungen etc. zu kopieren und bezeichnen ihr Verfahren als Luminographie. Schon 1901 hatte J. F. Smith die photographische Wiedergabe von Abbildungen in Büchern durch das Phosphoreszenzlicht vorgeschlagen; auch C. Schauder hatte 1904 sich ähnlich geäußert. Die Anwendung des Verfahrens ist aber bis jetzt nur eine ganz beschränkte geblieben, weil es an einer eingehenden Beschreibung der Arbeitsmethode fehlte; auch war letztere bis jetzt nur bei Bildern möglich, die auf der Rückseite nicht bedruckt waren. Durch die Verbesserung der Leuchtfarben, wie solche namentlich auch von Vanino und seinen Mitarbeitern herbeigeführt wurde, ist die Verwendung der Leuchtplatte bei rückwärts bedruckten Blättern ermöglicht, die hier zum erstenmale gezeigt wird. Die Luminographie liefert nach einfachem Verfahren zwar keine künstlerischen, aber praktisch brauchbare Kopien. —s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. P. 258 156 vom 28. XII. 1911. Zus. z. D. R .P. 256 856 vom 28. XII. 1911. H. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof. Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Oelen und Wachsen, Balsamen und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin sowie den Erd- und Montanwachsen. Die weitere Ausbildung des durch das Hauptpatent (vergl. Kunststoffe 3. Jahrgang, Seite 136) geschützten Verfahrens hat ergeben, daß die energische Chlorierung der oben genannten Körper in Tetrachlorkohlenstoff besonders glatt durchführbar ist, wenn man die Einwirkung des Chlors in Gegenwart von künstlichem oder natürlichem Licht vornimmt. Der Reaktionsverlauf wird durch diese Maßnahme sehr beschleunigt, der Chlorgehalt wird oft erhöht, und man erhält reinere Produkte. So wird es z. B. ermöglicht, in ein gechlortes Cottonöl, das man nach dem Verfahren des Hauptpatentes nur auf einen Chlorgehalt von 56 pCt. bringen kann, unter dem Einfluß chemisch aktiven Lichtes noch weitere 10—15 pCt. Chlor einzuführen. S.

D. R. P. 258 555 Kl. 12o vom 31. V. 1912. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten der Amylreihe. Bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethyläthylen findet neben einer Chloraddition, welche zu Trimethyläthylenchlorid führt, vorwiegend Bildung von Chloramylenen statt. Die dabei frei werdende Salzsäure lagert sich an unverändertes Trimethyläthylen an, so daß auch noch tertiäres Isoamylchlorid gebildet wird. Chlorierungsgemische dieser Zusammensetzung eignen sich aber z. B. nicht zur Darstellung reinen Isoprens, denn bei der Behandlung mit chlorwasserstoffabspaltenden Mitteln erhält man zufolge der Gegenwart des tertiären Isoamylchlorids ein mit viel Trimethyläthylen verunreinigtes Isopren. Es wurde nun gefunden, daß sich bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethyläthylen die Bildung des tertiären Isoamylchlorids völlig vermeiden läßt, wenn man die Einwirkung unter vermindertem Druck vor sich gehen läßt. Das so entstandene Chlorierungsprodukt ist zur Ueberführung in Isopren vorzüglich geeignet. S.

D. R.-Patent Nr. 256922 vom 3. VIII. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln und in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung alkoholischer Lösungen von Azetylzellulosen. Die Azetylzellulosen werden in Gegenwart von Chlorzink oder Rhodansalzen mit oder ohne Zusatz anderer geeigneter Substanzen in Alkoholen gelöst. Auf diese Weise geht die Lösung einfach vor sich und die erhaltenen Lösungen, die auch bei Zimmertemperatur flüssig bleiben, sind relativ (gegen Azeton-, Essigäther-, Chloroformlösungen) gering flüchtig, erteilen den damit hergestellten Schichten keinerlei anhaftenden Geruch und eignen sich vorzüglich zum Verspinnen (Fällbad-Wasser) K.

Britisches Patent Nr 94/1912. Albert William Mathys in London. Verfahren zur Behandlung von Holz. Um Holz zu gewinnen, dessen Fasern mit einem Ueberzug unzersetzter Holzharze versehen sind, wird das ungetrocknete Holz im Vakuum allmählich so erhitzt, daß es überall die gleiche Temperatur zeigt, ohne daß Zersetzung der Holzharze eintritt, worauf es bis zur Destillation der Holzharze in unzersetzter Form im Vakuum erhitzt wird. K.

Französisches Patent 451 406. Oscar Müller. Verfahren zur Herstellung viskoser Zelluloselösungen. Stellt man in bekannter Weise aus Kupfersalzen, Ammoniak und fixen Alkalien ein Lösungsmittel für Zellulose her, so muß man auf etwa 0° kühlen, bevor man die Zellulose einbringt, damit das gebildete Alkalisalz, z. B. Natriumsulfat, wenn man von Kupfersulfat und Aetznatron ausgeht, sich in Kristallen abscheidet. Macht man dies nicht, so scheiden sich die Kristalle später von selbst aus und reißen einen großen Teil der Zellulose mit nieder, es findet sich dann am Boden des Apparates ein dicker Brei, den man entfernen und wegwerfen muß. Das Kühlen der Lösung hat den großen Nachteil, daß es die Herstellung der viskosen Zelluloselösung teuer macht. Außerdem erfordert dies Verfahren die Verwendung beträchtlicher Mengen Ammoniak, damit man eine Lösung erhält, die nach Abscheidung der Kristalle sich noch zur Herstellung geformter Gebilde eignet. Es wurde nun gefunden, daß man die Entfernung der Alkalisalze durch Kristallisation vollständig umgehen und eine große Menge Ammoniak sparen kann, wenn man zunächst das Kupfersalz unter Rühren mit einer glyzerinhaltigen Kochsalzlösung vermischt und dann mit einer wässerigen Ammoniaklösung von bestimmtem Gehalt und mit einem bestimmten Gehalt an Aetzalkali behandelt. In einer solchen Lösung löst sich das Kupfersalz vollständig auf, gibt man in eine solche Lösung Zellulose, so entsteht sofort eine viskose Lösung, die man beliebig mit Wasser verdünnen kann. Man braucht so nur das 4—6fache an Ammoniak vom spez. Gew. 0.91, ohne daß sich eine Kristallausscheidung während oder nach der Auflösung zeigt. Die Auflösung des Kupfersalzes wie der Zellulose findet bei jeder Temperatur statt, auch beim Kühlen auf 0° scheidet sich nichts ab. Die erhaltene Lösung kann daher ohne weitere Vorbereitung zur Herstellung von Fäden und anderen Gebilden benutzt werden. Die Lösung ist, wenn sie in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, fast unbegrenzt haltbar. Jede Zellulose, z. B. Baumwolle oder Sulfitzellulose oder Baumwollschalen oder der Zelluloseersatz, der nach dem D. R. P. 192690 hergestellt ist, können verwendet werden. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile, die zur Herstellung der Lösung dienen, hängen in gewissen Grenzen von dem verwendeten Zellulosematerial ab. Es werden z. B. 120 kg gemahlenes Kupfersulfat unter Rühren mit 200 l einer Lösung behandelt, die 1—2% Chlornatrium und 2,25–3 l Glyzerin enthält. Dazu gibt man 300 l Ammoniak vom spez. Gew. 0,91, worauf das Kupfersalz sich vollständig löst. Dann setzt man 200 l Natronlauge vom spez. Gew. 1,125—1,2 zu und trägt unter Schütteln 50 kg Zellulose ein. Sie löst sich sofort auf und gibt eine viskose Lösung, die ohne weiteres verarbeitet werden kann. Will man direkt gefärbte Zelluloseprodukte herstellen, so kann man die aus Baumwollsamenschalen erhaltene Zellulose nach dem Verfahren des D. R. P. 178308 verwenden. S.

Französisches Patent Nr. 450266. René-Hüe de la Colombe. Neues Verfahren zur Holzimprägnierung. Man unterwirft das Holz der Erhitzung bis alle festen organischen Bestandteile aus der Holzmasse abdestilliert und durch antiseptischen Stoff ersetzt sind. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57 147 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co in Elberfeld. Verfahren zur Holzkonservierung. Das Holz wird mit wasserlöslichen Salzen solcher Verbindungen imprägniert, die einen komplex gebundenen Giftbestandteil wie Quecksilber, Arsen oder Antimon enthalten, dann werden die imprägnierten Hölzer zweckmäßig entweder zwecks Ausfällung der komplexen freien Säuren Phenole usw. mit Säuren, wie z. B. Kohlensäure, behandelt oder zwecks Bildung unlöslicher Metallsalze mit Metallsalzlösungen getränkt. K.

Schweizerisches Patent 57951. Compagnie Française des applications de la cellulose in Fresnoy-le-Grand (Frankr.). Verfahren zur Herstellung sehr konzentrierter Zelluloselösungen. Die Erfindung bezweckt, mittels Kupferoxydhydrat und Ammoniak sehr konzentrierte Zelluloselösungen herzustellen, deren Zellulosegehalt bis zu 15 pCt. und darüber gehen kann. Bisher hat man nur Lösungen mit 12—13 pCt. Zellulose hergestellt, und auch nur auf umständlichem, schwierigem und langwierigem Wege. Nach dem neuen Verfahren gibt man gelatinöses Kupferhydroxyd, das getrennt hergestellt ist, zu Zellulose, erhält so eine Kupferzelluloseverbindung und löst sie in Ammoniak. Zur Erzielung einer für die Auflösung geeigneten Kupferzelluloseverbindung ist es vorteilhaft, die Verbindung des Kupferoxydhydrates mit Zellulose vorzunehmen, die in einer grossen Menge Wasser verteilt ist. Sonst kann man eine nicht gleichmässige Kupferzelluloseverbindung erhalten, die an einigen Stellen freie Zellulose, an anderen unverbundenes Kupferhydroxyd enthält. Unter ungünstigen Bedingungen hergestellte Kupferzellulose löst sich schlecht in Ammoniak, die gibt gelatinöse Klumpen, die sich nicht zerkleinern lassen, was den Zellulosegehalt des brauchbaren Teils der Lösung herabsetzt. Die besten Mengenverhältnisse zur Herstellung der Kupferzelluloseverbindung sind: auf 1 Teil Zellulosematerial soviel Kupferhydroxyd aus wässeriger Kupfersalzlösung, daß das Verhältnis von Zellulose zu Kupfer = 2 ist. Nimmt man z. B. Kupferhydroxyd, welches aus kristallisiertem Kupfersulfat mit 25 pCt. metallischem Kupfer hergestellt worden ist, so nimmt man auf 1 Teil Zellulose, das aus 2 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat und der theoretischen Menge Aetznatron hergestellte Kupferhydroxyd. Die zur Auflösung der erhaltenen Kupferzelluloseverbindung nötige Menge Ammoniak entspricht ungefähr der, die sich aus der Gleichung $\frac{\text{Zellulose}}{\text{trockenem } NH_3} = 1$ ergibt. Man verfährt z. B. folgendermaßen: 30 kg abgekochte und leicht ge-



bleichte Baumwollabfälle werden auf dem Holländer zermahlen, bis die Masse beim Reiben zwischen den Fingern keine festen Klumpen mehr erkennen läßt. Der erhaltene Brei wird dann mit kaltem Wasser soweit verdünnt, daß die Mischung etwa 3000 l ausmacht. Andererseits löst man 60 kg kristallisiertes Kupfersulfat in 300—400 l Wasser und gibt zu der Lösung nach und nach 40 l Natronlauge, die durch Verdünnen von Natronlauge von 38° B. mit dem 3—4fachen Volumen Wasser erhalten ist. Der Kupferhydroxydbrei wird mit der zermahlenen Zellulose in einer geeigneten Vorrichtung gemischt, die Absorption des Kupferhydroxyds durch die Zellulose vollzieht sich augenblicklich und die entstandene Verbindung wird auf der Filterpresse oder durch Abtropfenlassen von Wasser befreit. Sie hat eine schöne blaue Farbe und läßt sich ohne Zersetzung aufbewahren. Sie kann daher in beliebigen Mengen auf Lager genommen werden. Das abgepreßte oder abgeschleuderte Produkt wird nun in einem Zerkleinerungsapparat behandelt, bis es die Größe von Getreidekörnern hat und danach mit der zur Lösung erforderlichen Menge Ammoniak, d. h. 100 l Ammoniak von von 28° B. behandelt. Man rührt 15—20 Minuten und läßt dann zur vollständigen Lösung etwa 24 Stunden stehen. Dann setzt man den Rührer einige Zeit wieder in Gang und setzt eine geringe Menge Natronlauge zu, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, etwa 0,600 l Natronlauge von 38° B. auf das Kilo gelöster Zellulose. Dieser Natronlaugezusatz macht die Lösung flüssiger und erleichtert die spätere Filtration. Das Verfahren erfordert nur eine einzige Filtration und nur ein Abpressen der Kupferzelluloseverbindung, benutzt nur leicht zu handhabende Stoffe und braucht nicht unter Kühlung ausgeführt zu werden, es führt zu sehr konzentrierten, homogenen Zelluloselösungen, die sich besonders zur Herstellung künstlicher Gewebe eignen. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1051596. John W. Illigworth in New York. Behandlung von Holz. Harze und Säuren enthaltendes frisches Holz wird zerschnitten, von der Rinde befreit, in beträchtlich unter dem Siedepunkt erhitztes Wasser getaucht, bis eine stärkeartige Ausschwitzung stattfindet, an der Luft getrocknet, zu Stabholz zersägt und dann in Kalkwasser getaucht. K.

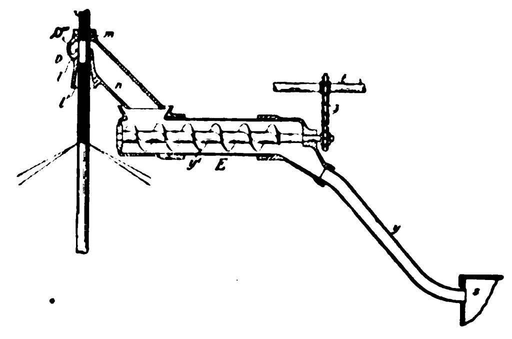
Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Britisches Patent Nr. 654 vom Jahre 1912. William Thomas Hill in Manchester und Robert Mine in Bishopbriggs (Lanark). Kautschukfaden für Golfbälle. Zum Wickeln der Kerne von Golfbällen werden Kautschukfäden benutzt, deren Querschnitt derart gestaltet ist, daß die Fäden beim Aufwickeln nicht an allen Stellen des Querschnittes gleichmäßig gespannt werden. Solche Fäden werden durch Zerschneiden eines entsprechend bemessenen Kautschukschlauches in Schraubenwindungen erhalten. Als vorteilhaft hat sich ein Schlauch von etwa 75—100 mm Durchmesser und 3 mm Wand erwiesen. H.

Französisches Patent 451156. Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft. Verfahren zur Herstellung von Viskoseseide. Es ist bekannt, daß man brauchbare Fäden dadurch herstellen kann, daß man Viskose, d. h. rohe Lösungen von Zellulosethiokarbonat in verdünntem Aetznatron oder Aetzkali in Bäder von Ammonsalzlösungen oder sauren Sulfaten in Gegenwart freier Schwefelsäure einbringt. Würde man dieselben Viskoselösungen in verdünnte Schwefelsäure einbringen, ohne dazu Salze zu setzen, so würden Fäden leicht gebildet werden, sie wären aber glanzlos und brüchig und könnten nicht verwendet werden. Die vorliegende Erfindung besteht darin, daß den Viskoselösungen eine geringe Menge Ammoniak zugesetzt oder ein Teil des zur Herstellung der Viskoselösung dienenden Aetzalkalis durch Ammoniak ersetzt wird. Die durch Einbringen einer solchen Lösung in verdünnte Schwefelsäure erhaltenen Fäden sind zuerst weich und glanzlos, sie werden aber nach einiger Zeit durchscheinend und fest genug, um unmittelbar nach dem Waschen abgespult zu werden. Viskoselösungen, welche Ammoniak enthalten, sind auch sehr geeignet, um in konzentrierten Salzlösungen in Gegenwart oder Abwesenheit von freier Säure versponnen zu werden, da man viel verdünntere Salzlösungen anwenden kann. Ferner ist es nicht notwendig, die Fäden auf den Bobinen oder Kopsen zu waschen. Das Verfahren wird nicht geändert, wenn man das Ammoniak gereinigten Viskoselösungen zusetzt. S.

Französisches Patent 451276. Fr. Küttner. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide mit Hilfe von Viskose. Man weiß, daß man Kunstseidefäden dadurch erhalten kann, daß man Viskose mit Schwefelsäure behandelt, welche ein Sulfat gelöst enthält. Die in den Fabriken verbreitete und als beste bezeichnete Methode gibt keine glänzenden Fäden, man erhält aber, wenn man die Konzentration der Säure herabsetzt, brauchbare Seidenfäden, die sehr wohl für Stickereien, Passementerien oder Tressen verwendet werden könnten, mit den Kunstseiden jedoch, die nach dem Kupferverfahren oder aus Nitrozellulose hergestellt werden, nicht wetteifern können, denn der mit schwefelsaurem Salz hergestellte Faden ist mager, weiß und milchig und hat nur geringen Glanz und wenig Deckkraft. Man durfte daher nicht erwarten, mit Schwefelsäure und einem darin gelösten Salz, besonders einem Sulfat, Fäden zu erhalten, die gewebt und im Gewebe gewalkt werden könnten. Erst durch Zusatz von Glykose zu diesen Bädern, wie man es bei der Kupferseide bereits gemacht hat, gelangte man zu einer vollen, glänzenden, gleichmäßigen und kräftigen Seide, die durch ihre neuen und unerwarteten Effekte in der Weberei verwendet werden konnte. Es ist nun überraschend, und das bildet den Gegenstand der vorliegenden Erfindung, daß man mit Schwefelsäure und einem darin gelösten Salze eine Kunstseide erhalten kann, die an Widerstandsfähigkeit, Glanz, Gleichmäßigkeit und Deckkraft überlegen ist, wenn man ein heißes Fällbad anwendet, welches aus einer fast gesättigten Lösung von Natriumsulfat und Natriumbisulfat besteht. Die verwendete Viskose muß, wie es bekannt ist, einen schwachen Reifungsgrad haben, um wasserlösliche Fäden zu geben. Das am besten geeignete Bad besteht aus 27 pCt. Natriumbisulfat $NaHSO_4$ und 12 pCt. Natriumsulfat Na_2SO_4 und wird bis auf 50° C. erhitzt. Das Erhitzen ist durchaus notwendig und wichtig, weil dieses Salzbad bei Zimmertemperatur eine zu schwache Fällwirkung hätte, um brauchbare Fäden zu geben. Da die Konzentration des Bades so hoch ist, daß die von dem Faden mitgeführte Flüssigkeit auf der Spule an deren Oberfläche kristallisiert, ist es notwendig, die Spulen nach dem Fällen in einer wässerigen, sauren Flüssigkeit rotieren zu lassen, z. B. in einer verdünnten Bisulfatlösung von etwa 7 pCt. Wasser kann man nicht verwenden, weil der gebildete Faden aus Zellulosexanthogenat besteht und wasserlöslich ist, er geht erst allmählich durch die Wirkung des mitgenommenen Bisulfats in unlösliches Zellulosehydrat über. Man wäscht dann die Fäden stark auf den Bobinen, trocknet und behandelt in der gewohnten Weise. Mit einer gesättigten Natriumsulfatlösung, die mit Schwefelsäure versetzt ist, erhält man keine Fäden mit den oben angegebenen wertvollen technischen Eigenschaften, da das Natriumsulfat bei der Sättigung nur eine etwa 13prozentige Lösung gibt. Eine solche Lösung genügt nicht, um aus Viskose Fäden herzustellen, die den an Glanz, Widerstandsfähigkeit und Deckkraft in der Weberei zu stellenden Forderungen entsprechen. Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fäden haben eine Widerstandsfähigkeit von 20 kg auf den Quadratmillimeter, sie sind also allen anderen Seiden überlegen. Der Querschnitt der Fäden zeigt eine abgeplattete Form mit Rinnen, während die im Handel befindliche Viskoseseide im Querschnitt pflastersteinartige, eckige Gebilde aufweist. Die bandartige Form erklärt die große Deckkraft der neuen Seide, sie ist im gleichen Gewicht bedeutend kräftiger als die bekannten Seiden. Da die verwendeten Chemikalien sehr billig sind, ist auch der Herstellungspreis der Seide niedrig, sie zeigt ferner den Vorteil, daß Fadenbrüche beim Spinnen selten vorkommen. S

Amerikanisches Patent Nr. 1039697. Henry Z. Cobb in Chelsea (Massachusetts). Glättvorrichtung für Schlauchklöppelmaschinen mit Gummivorrichtung. Bei Schlauchklöppelmaschinen ist vielfach eine Gummivorrichtung vorgesehen, die der Schlauch vor dem Eintritt in die Klöppelmaschine passiert. Nach dem Umklöppeln gelangt er sodann zu einem Kaliber, durch das der



überflüssige Gummi entfernt wird. Bei der vorliegenden Maschine ist das Kaliber m so hoch angeordnet, daß die Klöppelfäden nicht mehr mit dem vor dem Kaliber sich ansammelnden Gummi in Berührung kommen. Dieser gelangt vielmehr durch einen Trichter l, l' in einen Raum o, wo er durch das Kaliber m von dem gleichzeitig hierbei geglätteten Schlauch abgeschabt wird. Aus dem Raum o fällt der Gummi durch Kanal n in Rohr E, von wo er mittels Schnecke y' durch Leitung y in den Gummibehälter S der Gummivorrichtung befördert wird. Er kann demgemäß ohne weiteres wieder für die Gummierung benutzt werden. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1048092. Frederik H. Perry in Beverly (Massachusetts). Verfahren zur Herstellung von Basebällen. Der aus gummierten Fäden gewickelte Ballkern wird zunächst mit einem Lederbezug versehen, indem der Kern nacheinander auf zwei mit Guttapercha überzogenen Lederstreifen der erforderlichen Gestallt abgerollt wird. Die Streifen befinden sich hierbei auf einer Heizplatte, so daß die Guttapercha klebrig ist. Hierauf werden die Streifen gleichmäßig an den Kern angedrückt, indem der Ball gegen eine schnell umlaufende, mit Rippen versehene Profilwalze gehalten wird. Die an den Rändern einander überlappenden Lederbezüge werden nunmehr durch eine besondere Schneidvorrichtung derart beschnitten, daß die Ränder stumpf aneinander stoßen. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem aufwärts und abwärts bewegten Messer, das gegen einen zwischen Ballkern und Lederbezug den Nähten entlang geführten Fuss arbeitet. Endlich werden die Lederbezüge an den Rändern in derselben Weise wie die bekannten Filzüberzüge von Tennisbällen vernäht. H.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 256407 vom 12. X. 1911. Deutsche Gasglühlicht-Aktiengesellschaft (Auer-Gesellschaft) in



Berlin. Ledererersatz und Verfahren zu seiner Herstellung. Man geht von Häuten, die durch das Wachstum von Mikroorganismen (Bakterien, Schimmelpilze und dergl.) in beliebiger Ausdehnung je nach der Größe der Kulturgefäße erhalten werden, aus, behandelt diese Häute mit Alkalien (Natronlauge, Natriumsulfid), entfernt die Alkalien und gerbt mit einem Gerbmaterial. Die aus Mikroorganismen aufgebauten Häute können so erhalten werden, daß mit Alkohol (1/2%) versetzte Nährsubstanz, z. B. Bierwürze mit den Mikroorganismen geimpft wird. Hierauf werden die die geimpfte Bierwürze enthaltenden Kulturgefäße in Behältern aufgestellt, in denen eine Temperatur von etwa 20—35° C. herrscht Beim Wachsen bilden die Mikroorganismen eine die Nährsubstanz in gleichmäßiger Dicke überziehende Schicht, die um so dicker wird, je länger man die Kulturen sich selbst überläßt. Es können auf diese Weise sehr starke Häute erzielt werden. Um sie dichter und voluminöser zu machen, kann man die Mikroorganismen auf oder zwischen festen Stoffen (Geweben, Korkmehl) wachsen lassen oder die Häute vor der Gerbung mit Füllstoffen, z. B. Harzseife, versehen. K.

D. R.-Patent Nr. 257015 vom 12. I. 1912. Jakub Aktschourin in Aktschourin, Rußland. Verfahren zur Herstellung von Kolophoniumseife und Kolophonium aus harzhaltigen Holzarten. Die übliche Extraktion des Holzes mit Alkali und die darauffolgende Zerlegung der Kolophoniumseife oder die Extraktion des Holzes durch Lösungsmittel wie Benzin oder Ligroin wird in Gegenwart von Reduktionsmitteln, z. B. von Salzen der schwefligen Säure, von Schwefligsäureanhydrid oder Hydrosulfit durchgeführt. Auf diese Weise wird das Lignin in einem in der Lauge nicht löslichen Zustande erhalten, das Kolophonium zeigt sehr gute Eigenschaften und die Ausbeute ist bedeutend. K.

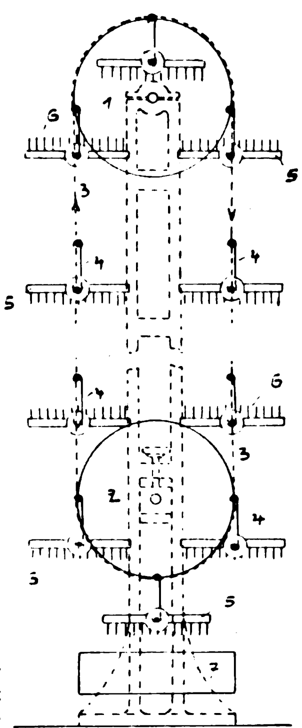
D. R.Patent Nr. 256408 vom 2. II. 1912 (Zusatz zum Patent Nr. 256407). Deutsche Gasglühlicht-Aktiengesellschaft (Auer-Gesellschaft) in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Ledererersatz. Die aus Mikroorganismen bestehenden hautartigen Gebilde werden nach dem Abpressen von überschüssigem Wasser mit einer schwachen Eiweißkörperlösung (Leimlösung) zusammengebracht und nach Aufnahme der Eiweißstoffe einem beliebigen bekannten Gerbprozeß unterworfen. Die erhaltenen Produkte sind haltbarer als die nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhältlichen. Durch Zusatz von Fetten, Oelen, Glyzerin wird ihre Geschmeidigkeit und Wasserundurchlässigkeit erhöht und Füll- oder Verstärkungsmaterialien erhöhen ihre Festigkeit. K.

D. R.-Patent Nr. 257060 vom 27. VII. 1912. Camillo Melhardt in Starnberg. Verfahren zur Vorbereitung von Harz-Wachsgemengen zur Reinigung, Trennung in ihre verschiedenen Bestandteile oder zur sonstigen Weiterbehandlung. Das Volumen der Gemische wird durch Schmelzen in Wasser oder neutralen Lösungen und innigstes Verrühren darin auf ein Vielfaches erhöht und das Gemenge dadurch zugleich in den feinsten Aggregatzus and versetzt. Behufs Abscheidung von Harzen nach vollzogener Volumenvergrößerung und erzielter feinster Verteilung setzt man kohlensaure oder andere harzlösende Salze der Alkalien zu und gewinnt die so erzielte Harzlösung durch Auslaugen, vornehmlich durch Wasser. K.

D. R.-Patent Nr. 257227 vom 20. XI. 1910. Dr. E. Brandenberger in Thaon-les-Vosges. Verfahren zur Herstellung fertiger Filmbänder aus einer wässerigen Zelluloselösung, insbesondere einer Zellulosenatriumxanthogenatlösung. Man gießt eine wässerige Zelluloselösung, z. B. eine Zellulosenatriumxanthogenatlösung, welche zur Herstellung des zusammenhängenden Zellulosehäutchens dienen soll, nach Maßgabe der Fabrikation in einen (entsprechend geformten Trichter, aus dem sie frei und ohne Träger in Gestalt einer zusammenhängenden dünnen Flachschicht von der Breite des herzustellenden Häutchens abläuft. Diese Flachschicht fließt freihängend in ein Fällbad und wird unmittelbar koaguliert durch die beiderseitige Berührung mit diesem Bade, bestehend aus einer konzentrierten wässerigen Ammoniaksalzlösung. Infolge dieser Koagulation wird die flüssige Flachschicht sogleich fest und das gebildete Häutchen kann dann mittels einer beliebigen mechanischen Vorrichtung kontinuierlich durch eine Reihe von Trögen gezogen werden, wohin es einfach durch Rollen geleitet und wo es auf beiden Seiten nacheinander mit konzentrierter Kochsalzlösung zur Entfernung der Verunreinigungen mit dünner Mineralsäure (um eine unlösliche Zellulose zu erhalten) und schließlich mit kalten und warmen Wasserwaschbädern behandelt wird. Das Häutchen läuft kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit, die von der Konzentration der angewendeten Bäder abhängt und von der Länge der Strecke, die das Häutchen in jedem Bade passiert. Es gelangt schließlich auf die Trockenvorrichtung, die geheizte Walzen darstellen und entsprechend der normalen Geschwindigkeit der ganzen Maschine angetrieben werden. Auf diesen wird das Häutchen während des ganzen Trockenprozesses in allen Punkten festgehalten durch obere lose aufliegende Walzen, welche nur vermöge ihres Gewichtes auf den angetriebenen unteren Walzen aufruhen. Die Zahl der Walzen hängt ab von der Schnelligkeit des Maschinenganges, von dem Feuchtigkeitsgrad des Häutchens usw. Nach dem Trocknen ist das Häutchen vollständig fertig Man wickelt es um einen Stab und bringt es so in Walzenform zum Versand. H.

D. R.-Patent Nr. 259124 vom 10. III. 1911. Max Fränkel & Runge in Spandau. Maschine zum Waschen von Kautschuk. Für das Waschen von Rohgummi und ähnlichen Materialien werden in der Regel Walzwerke benutzt, welche ein Zerreißen des Materials bewirken, so daß ein zwischen das Walzenpaar fließender Sprühregen von Wasser möglichst alle Teile des Materials zu berühren und die vorhandenen Schmutzteile wegzuspülen vermag. Es hat sich nun herausgestellt, daß eine weit bessere Wirkung erzielt werden kann, wenn man Walzwerke mit gleichmäßig umlaufenden Walzen verwendet und diese Walzen mit nicht zu flachen Auskehlungen versieht und derart lagert, daß im Gegensatz zu den bekannten geriffelten Gummiwaschwalzen die Erhöhungen jeder Walze genau in die Vertiefungen auf der anderen eingreifen, so daß das im Gleichgang befindliche Walzenpaar genau wie ein Zahnradgetriebe kämmt. Für die Konstruktion der Riffelprofile kommen dieselben Gesichtspunkte in Betracht wie bei Antriebszahnrädern. H.

Britisches Patent Nr. 4212 v. J. 1912. William Heaton in Leyland (Lancaster). Vorrichtung zur Herstellung von Tauchwaren. Ueber paarweise auf gleicher Achse sitzende Kettenräder 1 und 2 sind zwei endlose Ketten 3 geführt, zwischen denen Gestelle 4 beweglich aufgehängt sind, so daß sie frei nach abwärts hängen. Diese Gestelle tragen Formenrahmen 5, die mit den üblichen Tauchformen 6 besetzt sind. Unterhalb der Räder 2 ist ein Behälter 7 mit Kautschuklösung vorgesehen. Die Kettenräder werden intermittierend in einem bestimmten Sinne gedreht, derart, daß die Räder eine zeitlang stillstehen, sobald ein Formrahmen über dem Behälter 7 angelangt ist. Während dieser Zeit wird der Behälter soweit angehoben, daß die Formen 6 in der erforderlichen Weise eintauchen. Hierauf wird der Behälter gesenkt, so daß er die Bahn der Formen freigibt und die Kettenräder erfahren wiederum eine Teildrehung, durch welche der nächste Formrahmen über den Behälter 7 befördert wird. In dieser Weise gelangen alle Formen nacheinander zur Kautschuklösung, und wird der Vorgang so oft wiederholt, bis die Kautschukschicht auf den Formen die gewünschte Dicke erlangt hat. Auf dem Wege, welchen jeder Formrahmen zwischen zwei Tauchungen zurücklegen muß, wird er vorteilhaft einmal oder mehrere Male um 180° gedreht, damit der auf den Formen befindliche Kautschuk gleichmäßig verteilt wird. Zu diesem Zweck sind an den Formrahmen Räder mit vier Zähnen vorgesehen, in welche am Gestell der Vorrichtung sitzende feste Stifte eingreifen. Anstatt den Lösungsbehälter zu heben und zu senken, kann er auch mit derselben Geschwindigkeit und in derselben Richtung wie die Ketten bewegt werden. Diese müssen dann derart angeordnet sein, daß die Formen eingetaucht und nach einiger Zeit wieder herausgehoben werden. Ebenso kann man nicht den Behälter, sondern nur den Flüssigkeitsspiegel in ihm durch Zu- und Ablassen von Lösung heben und senken. Schließlich kann auch die nötige Relativbewegung zwischen Formen und Lösung dadurch erhalten werden, daß die Lage der Kettenräder geändert wird. H.



Britisches Patent Nr. 10546 1912. Aktien-Gesellschaft für patentierte Korksteinfabrikation und Korksteinbauten vorm. Kleiner und Bokmayer in Wien. Verfahren zur Herstellung von Korkblöcken. Pech oder dergl. wird bei möglichst niedriger Temperatur in eine mit zerkleinertem Kork beschickte und durchlässige Wände aufweisende Form einlaufen gelassen, wobei die Korkpartikelchen gleichmäßig mit dem Bindemittel überzogen werden. Der Ueberschuß des Bindemittels dringt durch die Wandung der Form. K.

Britisches Patent Nr. 20975/1911. Henry Dreyfus in Basel. Verfahren zur Herstellung von Zelluloid oder ähnlichen Körpern. Nitrozellulose eventuell gemischt mit Azetylzellulose oder andere Zelluloseester werden in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkohol mit Kampferersatzmitteln oder Lösungsmitteln, aromatischen Alkoholen, event. auch noch mit Chlorderivaten des Aethylens oder Aethans gemischt. Als Kampferersatzmittel kommen z. B. die Ester von Mono- oder Polyphenolen in Betracht. K.

Britisches Patent Nr. 27664/1911. Francis Alban Byrne in Birmingham. Verfahren zum Koagulieren und Verbessern von Kautschuk. Man unterwirft Kautschukmilchsaft oder koagulierten Kautschuk der Einwirkung der gasförmigen Produkte der trocknen Destillation von Holz oder dgl. K.

Britisches Patent Nr. 24795/1912. Firma Wilhelm Pahl in Dortmund. Verfahren zur Koagulation von Kautschukmilchsaft. Der Milchsaft wird mit Kohlensäure (Kohlendioxyd) und einer verdünnten anderen Säure (Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure) zweckmäßig bei 30° C. und etwa eine Stunde lang behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 26622/1911. George Malcolm Anderson und Anderson, Anderson and Anderson Limited in London. Verfahren zum Wasserdichtmachen von Kreiden, Geweben usw. Das Gewebe od. dgl. wird mit einem Gemisch von Korkpulver und Kautschuk überzogen, kalandert und vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 20871/1912. William Hill in Manchester und Robert Milne in Bischopbriggs (Nord-England). Masse, die als Kern oder Ueberzug für Golfbälle geeignet ist. Quecksilbernitrat, Kasein oder Gelatine und Salizylsäure oder ein anderes Antiseptikum werden gemischt. K.

Britisches Patent Nr. 18277/1912 Robert Bolton Ransford in London. Verfahren zur Herstellung von Kaugummi. Man setzt zu eventuell mit Alkali neutralisiertem Harz geeignete Mengen Kautschuk. Z. B. verwendet man aus Dammargummi extrahiertes Harz. K.

Britisches Patent Nr. 27665/1911. Francis Alban Byrne in Birmingham. Verfahren und Vorrichtung zum Koagulieren von Kautschuk. Die Kautschukmilch wird mit den Holzteerdestillationsprodukten behandelt. Der Apparat besteht aus einem Holzteerbehälter, einem Vergaser und einem Behälter, in dem die Kautschukmilch mit den gasigen Produkten behandelt wird. K.

Britisches Patent Nr. 5430/1912. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten. Die Polymerisation von Isopren oder Homologen wird in Gegenwart von oxydiertem Kautschuk oder des Ozonids des Isoprens oder eines seiner Homologen, oder eines Terpenozonids bezw. eines ähnlichen Körpers vorgenommen. K.

Britisches Patent Nr. 15657/1912. Leon Lilienfeld in Wien. Herstellung plastischer Massen. Man behandelt die aus chinesischem Holzöl, Holzölfettsäuren oder ihren Derivaten erhältlichen harzähnlichen Produkte unter neutralen, alkalischen oder sauren Bedingungen mit Formaldehyd. K.

Britisches Patent Nr. 4944/1912. Charles Henry Wilkinson in Huddersfield (York). Widerstandsfähige Masse. Vulkanisierte Fasern oder anderes elastisches Material werden erhalten, indem man gepulvertes Aluminium oder seine Legierungen oder ein anderes gepulvertes Metall mit einer Kautschuklösung oder -paste mischt, dann mit einer Vulkanisierflüssigkeit behandelt, mit Kautschuk oder einem anderen elastischen Stoff mischt, und endlich vulkanisiert oder preßt K.

Britisches Patent Nr. 27361/1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Substanz. Man polymerisiert Butadien oder seine Substitutionsprodukte (substituiert durch Kohlenwasserstoffreste) in Gegenwart von natürlichem oder synthetischem Kautschuk in Gegenwart oder Abwesenheit von die Polymerisation fördernden Mitteln. K.

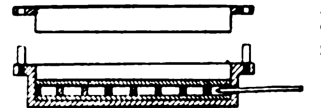
Britisches Patent Nr. 6405/1912: The British Thomson-Houston Company Limited in London. Formbare Massen. Die Massen bestehen aus Gemischen eines durch Hitze zu einem unschmelzbaren Produkt polymerisierbaren Phenol-Aldehydkondensationsproduktes und einem beständigen, schmelzbaren Phenol-Aldehydkondensationsprodukt. K.

Britisches Patent Nr. 13591/1912. Philip Arthur Newton in London (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung einer kautschukartigen Substanz. Man erhitzt das von Kondakow (Journal für praktische Chemie Bd. 64, S. 109/110) aus β-γ-Dimethylerythrem erhaltene Produkt zweckmäßig unter Druck. K.

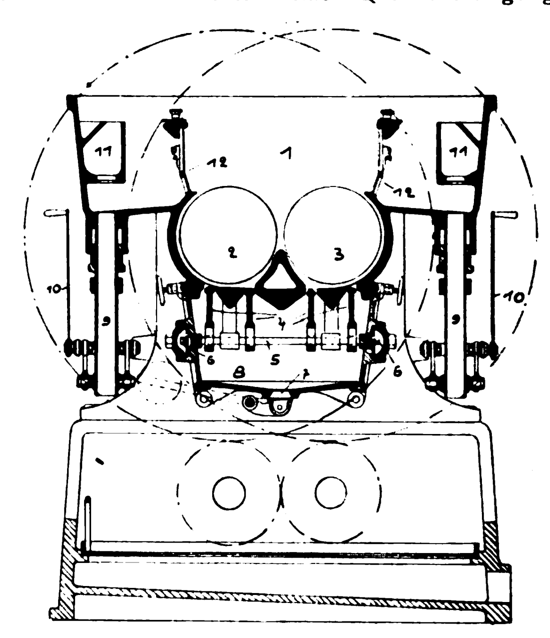
Britisches Patent Nr. 23210/1911. James William Butler in Eltham (Kent). Kautschukersatz. Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Teer (Hart-), Bitumen, Sojaöl, Vaseline, Talk, gepulvertem Asbest, Magnesia, Kaurigummi und Schwefelblumen. K.

Britisches Patent Nr. 2075 vom Jahre 1912. Walter E. W. Richards in London. Verfahren zum Aufarbeiten von Altkautschuk. Zerkleinerter, eventuell gemahlener Altkautschuk wird in einer Mischmaschine (Werner Pfleiderer) durchgeknetet und hierbei auf ungefähr 300 Grad C. erhitzt. Hierauf mischt man Füllstoffe, z. B. Asbest und nach einiger Abkühlung 4 bis 25 Proz. Schwefel zu. Die Masse wird entweder unmittelbar in Formen gepreßt und vulkanisiert oder nach vorheriger weiterer Erhitzung in der Mischmaschine. H.

Britisches Patent Nr. 173 vom Jahre 1912. Henry Dogny und Victor Henri in Paris. Verfahren zur Herstellung von zellenhaltigen Kautschukgegenständen. Die Gegenstände bestehen aus mehreren Kautschukschichten, von denen jede zweite perforiert ist. In die von den Perforationen gebildeten Hohlräume wird mittels einer Hohlnadel Gas oder Luft unter einer gewissen Pressung eingeblasen, worauf die Ränder der Gegenstände zusammengedrückt werden und die Vulkanisation erfolgt. Eine Preßform, in der auch das Vulkanisieren bewirkt werden kann, ist in der Figur veranschaulicht, der Gegenstand wird dort aus zwei massiven und einer dazwischenliegenden perfoierten Platte gebildet. Das Einpressen von Luft in die Hohlräume kann auch erst nach dem Einbringen des Gegenstandes in die Form ausgeführt werden, in diesem Falle geht die Hohlnadel durch die Formwandung hindurch. H.

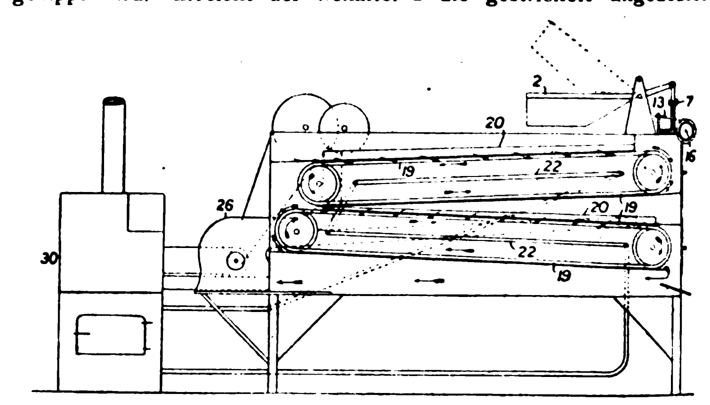


Britisches Patent Nr. 3191 vom Jahre 1912. John Edward Pointon in Peterborough (Northants). Kautschukwaschmaschine. In dem Waschtrog 1 rotieren zwei Walzen 2,3 gegeneinander, die durch Zahnräder gleichmäßig angetrieben werden. Die der Bahn der Walzen angepaßte Trogwandung weist unterhalb der Walzen mehrere Schlitze auf, welche durch einstellbare Stücke 4 je nach Bedarf mehr oder weniger verschlossen werden können. Diese Stücke sind auf Exzentern einer Querwelle 5 gelagert, die



mittels eines auf einen Vierkant 6 aufgesetzten Schlüssels gedreht werden kann, ohne daß der Betrieb der Maschine eine Unterbrechung erleidet. Das Bodenventil 7 des Sandfanges 8 wird durch einen Gewichtshebel gegen seinen Sitz gedrückt und durch Anheben dieses Hebels abgehoben. Zur Einstellung des Wasserstandes im Waschtrog 1 dienen zwei Rohre 9, welche mittels Hebel 10 achsial verschoben werden können. Diese Rohre passen in Bohrungen seitlicher Ueberlaufkammern 11, so daß bei Einführung der Rohre 9 in diese Kammern das Wasser bis zum Rande der Ueberläufe steigen muß, bevor es durch die Rohre 9 ablaufen kann. Hierdurch wird erreicht, daß die Rohre 9 nur um ein verhältnismäßig kleines Stück verschoben werden müssen, obwohl eine erhebliche Wassertiefe eingestellt werden kann. Oberhalb der Walzen befinden sich einstellbare Siebe 12. H.

Britisches Patent Nr. 27424 vom Jahre 1911. G. W. Sutton in Stevenage (Hertfordshire). Vorrichtung zum Koagulieren und Räuchern von Kautschuk. Die Kautschukmilch wird aus einem Behälter 2, der sich außerhalb der Räucherkammer befindet, auf ein endloses Band 19 gegossen, indem der Behälter durch einen von der Welle 16 gedrehten Antrieb allmählich gekippt wird. Erreicht der Behälter 2 die gestrichelt angedeutete

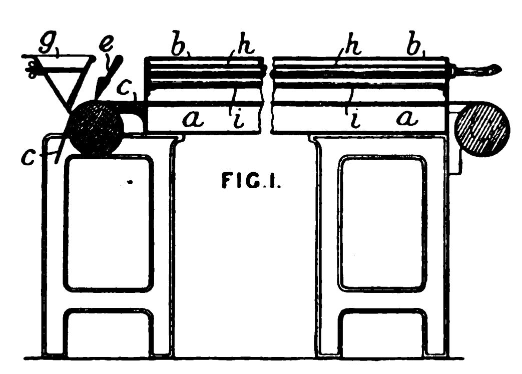


Stellung, bei der er völlig geleert ist, so wird durch Anschlag einer Stange 7 auf einen Hebel 13 der Antrieb ausgerückt. Oberhalb des endlosen Bandes 19, das kontinuierlich im Sinne der auf den Bandtrommeln angegebenen Pfeile bewegt wird, ist ein Rauchkanal 20 vorgesehen, dem mittels eines Ventilators 26 der Rauch aus einer Kammer 30 zugeführt wird, welcher durch Verdampfen von Kreosot erhalten wird. Durch Schlitze im Rauchkanal 20 tritt der Rauch in der der Bewegung des Bandes 19 entgegengesetzten Richtung aus und gelangt zu der auf dem Bande befindlichen Kautschukmilch. Unterhalb des Bandes wird der Rauch wieder zur Kammer 30 zurückgeführt. Die auf dem Bande nicht koagulierte Kautschukmilch fließt auf ein darunter liegendes zweites Band und von diesem eventuell auf ein weiteres, das in der gleichen Weise wie das erwähnte



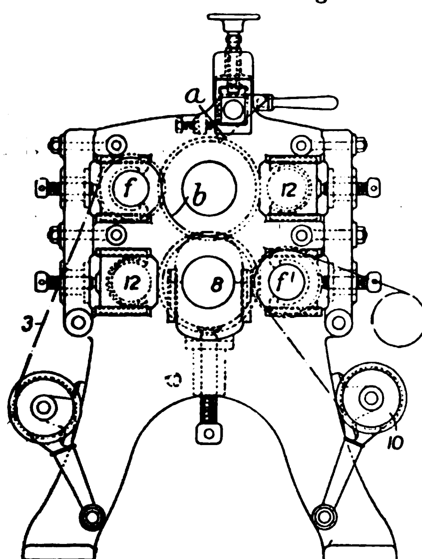
obere Band ausgebildet ist. Der Rauch wird diesen Bändern durch Abzweigungen der Druckleitung des Ventilators zugeführt. Zur Erwärmung der Förderbänder dienen Rohre 22, durch welche Dampf geleitet wird, der in einem unterhalb der Rauchkammer 30 angeordneten Dampfkessel erzeugt wird. Die Abgase der Dampfkesselheizung dienen zum Verdampfen des Kreosots in der Kammer 30. H.

Britisches Patent Nr. 27666 vom Jahre 1911. F. A. Byrne in Birmingham. Vorrichtung zum Koagulieren und Räuchern von Kautschuk. Ein Förderband c, welches über zwei Rollen und einen Heiztisch a geführt ist, wird mittels eines Streichmessers e gleichmäßig mit einer Schicht von Kautschukmilch



überzogen, die aus dem einstellbaren Ausflußschlitz eines Gießtrichters g auf das Band fließt. Oberhalb des Heiztisches a ist ein geschlossener Kasten b vorgesehen, der Schlitze für den Hindurchtritt des Bandes besitzt und mehrere Röhren h enthält, durch welche das Koagulier- und Räuchermittel zugeführt wird. Dieses besteht aus den Dämpfen, die durch Erhitzen eines Gemisches von Holzteer und Holzessig erhalten werden. H.

Britisches Patent Nr. 29057 vom Jahre 1911. W. Coulter in Manchester und R. Bridge (David Bridge & Co. Ltd.) in Castleton. Maschine zur Herstellung gestrichener Kautschukplatten und zum Streichen von Geweben mit Kautschuk. Oberhalb einer glatten Streichwalze b ist ein einstellbares Messer c angeordnet, das ein gleichmäßiges Aufstreichen der vor das Messer gebrachten Kautschukmasse auf die Walze b ermöglicht. Die so erhaltene Platte wird von der Walze b mittels Tuches 3 abgenommen, das von einer gebremsten Rolle über eine Walze f geführt ist, die sich mit genau einstellbarem Druck gegen die Walze b legt. Das Tuch 3 mit der Kautschukplatte passiert sodann die untere Walze 8 und wird auf die Rolle 10 aufgewickelt. Die Platte wird endlich von dem Tuch abgezogen. Soll ein Gewebe mit Kautschuk überzogen werden, so setzt man dieses an die Stelle des Tuches 3.



Zweckmäßig ist in diesem Falle der Stoff mittels einer Spreadingmaschine mit einer dünnen Kautschukschicht überzogen, die sich mit der aufgewalzten fest verbindet. Zur Herstellung von Doppelstoffen, die aus einer zweifachen Stofflage bestehen mit einer Kautschukschicht zwischen beiden, wird eine vorbehandelte Stoffbahn über der Walze f' zugeführt und zwischen den Walzen 8 und f' mit dem über Walzen f und 8 zugeleiteten Stoff durch Pressung verbunden. Für bestimmte Fälle werden die Walzen f und f' in den Lagern 12 angeordnet. H.

Französisches Patent Nr. 448974. The Diamond Rubber Company. Verfahren zur Verbesserung minderwertigen Kautschuks. Man behandelt den minderwertigen Kautschuk mit einem oder mehreren Alkalimetallen, Alkalimetallverbindungen, metallischem Natrium, mit Soda oder Pottasche oder Natriumaethylat. K.

Französisches Patent Nr. 428626. Paul Émile Léon Perdrizet. Neues zur Herstellung von Ornamenten geeignetes Produkt. Um eine geeignete biegsame Seele (aus Seidengewebe und Metalldraht) gibt man eine oder mehrere Lagen von Gelatine oder dgl., worauf man das Ganze färbt oder mit Metallstaub überzieht. K.

Französisches Patent Nr. 16515 (1. Zusatz zum Patent Nr. 435239). François Lebreil und Raoul Desgorge. Verfahren zur Behandlung des Kaseins, um daraus Platten oder andere Gegenstände von großer Haltbarkeit anzufertigen. Man erhitzt entrahmte Milch auf etwa 35° C und setzt dann Handelslab zu. Sobald die Kogulation beginnt, erhitzt man unter Umrühren sehr schnell auf 75° C. Ist diese Temperatur erreicht, läßt man das Kasein auf 15° C erwärmten Platten 12 Stunden lang stehen. Dann entwickeln sich in der ganzen Masse Essigpilze, worauf man das Kasein mit Azeton behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 449190. Henri Carroll. Verfahren zur Entfernung der Einlagen in aus vulkanisiertem Kautschuk hergestellten Gegenständen. Man bringt den Kautschuk durch Benzin, Schwefelkohlentoff, Chloroform, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff. Kohlenwasserstoffe, die nichtvulkanisierten Kautschuk zu lösen vermögen, zum Quellen und nimmt die Einlagen heraus. K.

Französisches Patent Nr. 449811. Frank Elisha Barrows. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen und Objekte aus synthetischem Kautschuk. Man verleibt dem synthetischen Kautschuk faserige Stoffe, Gewebe in der Weise ein, daß man sie mit Erythren, Isopren usw. mischt und diese polymerisiert. K.

Französisches Patent Nr. 449829. Urbain Chandysson und Emmanuel Berlandier. Plastische Massen. Man durchtränkt Stärke mit Zinkchloridlösung und verleibt der Paste Petroleum ein. Ferner gibt man event. der Paste Zucker, Kohle oder Harz in pulverisiertem Zustande zu. Oder man löst Eisen oder Kupfer in Salpetersäure und mischt Stärke bei. Schließlich vereint man die auf den genannten Wegen erhaltenen Produkte. K.

Französisches Patent Nr. 448651. Marcel-Frèdèric Merle in Frankreich. Verfahren zur Befestigung von Metallteilen an Gegenständen aus Horn, Schildpatt, Zelluloid oder ähnlichem Stoff. Zur Befestigung der Metallteile dienen Metallklammern, welche durch Löcher im Metallteil hindurch in das Material eingedrückt werden. Hierzu bedient man sich eines erhitzen Stempels, dessen Wärme auf die Metallklammern und das an diesen anliegende Material übertragen wird, so daß letzteres erweicht und das Eindringen der Klammern gestattet. H.

Französisches Patent Nr. 448330 Wenjacit-Gesellschaft m. b. H. Verfahren zur Herstellung einer plastischen und elastischen Masse. Seifen oder Metallresinate werden mit Phenolen mittels Aldehyde, Ketone, Aldosen oder Ketosen kondensiert und das Kondensationswasser wird verdampft. Eventuell wird die Kondensation in den Formen mit hohem Druck vorgenommen. Auch können dem Kondensationsprodukt vor der Wasserverdampfung Zellulose oder Eiweißstoffe zugemischt werden. K.

Französisches Patent Nr. 448520 The. Diamond Rubber Company. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Stoffe. Man erhitzt Alkohole, die bei Austritt von ein oder mehreren Molekülen Wasser, Kohlenwasserstoffe der Formel: $>C=C-C=C<$ (mit zwei Bindungsstrichen nach unten) geben, eventuell in Gegenwart wasserentziehender oder polymerisierender Substanzen. K.

Französisches Patent Nr. 448531 René Legrand. Verfahren zur Herstellung elastischer Massen. Man mischt Kapokfasern oder dgl. mit natürlichen oder künstlichen elastischen Stoffen. K.

Französisches Patent Nr. 448663 Georges Reynaud. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Man verleibt (zweckmäßig unvulkanisiertem) Kautschuk Terpentinöl ein, mischt das Ganze mit Kalk, Gips, Ton usw., behandelt es mit kaltem Wasser, taucht es in Salzsäure, wäscht und setzt es der Luft aus. K.

Französisches Patent Nr. 448711. Henry Dreyfus Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kautschuksorten und ihrer Zwischenprodukte. Man bringt halogenisierte nichtgesättigte Kohlenwasserstoffe, ihre Homologen, Isomeren oder Derivate zur Polymerisation. Die Patentschrift enthält zahlreiche Ausführungsformen der Herstellung der Zwischenprodukte und ihrer Ueberführung in Kautschuk. K.

Oestereichisches Patent Nr. 56911. Thomas Gare in New Brighton (England). Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Gegenständen aus gepulverten Gummiabfällen. Die gepulverten Gummiabfälle werden in kleinen Ladungen in das offene Ende einer rohrartigen Form von entsprechendem Querschnitt eingebracht und jede Ladung wird gegen die vorhergehenden Schichten gepreßt, so daß das intermittierende Einpressen des Gummis in die Form einen entsprechenden Vorschub des komprimierten Gummis in dem geheizten Teil der Form bewirkt. Zur Herstellung getrennter Gegenstände werden die einzelnen Ladungen durch Platten, deren Gestalt dem Formquerschnitt entspricht, von einander getrennt. Die Platten werden vor der Vorwärtsbewegung des die Ladung komprimierenden Kolbens vor diesen befördert und sodann mit dem Gummi in die Form gepreßt H.

Oesterreichisches Patent Nr. 56941, Gesellschaft der Russisch-Französischen Gummi-, Guttapercha- und Telegraphen-Werke „Prowodnik" in Riga: Gummischwamm. Der Gummischwamm besteht aus zwei Außenschichten aus Schwammgummi, die am Rande mit einander verklebt sind. Der von diesen Schichten umschlossene Hohlraum wird mit irgend einem wasseraufsaugenden Füllstoff gefüllt, zweckmäßig verwendet man hierzu Schwammgummiabfälle. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 57193. Oskar Pisko in Mödling bei Wien. Verfahren zur Herstellung von glatten anstrichfähigen Korksteinplatten und von armierten Korksteinplatten. Die Oberfläche der Korksteinplatte wird mit-

tels eines Korkstaubbreies, der in einer mit Zucker versetzten wässerigen Schellack-Boraxlösung angerührt wurde, verstrichen, hierauf mit dieser Lösung imprägniert und nach der Trocknung geschliffen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57421. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Ueberführung von Formylestern der Zellulose in plastische Massen. Lösungen von Formylzellulose in Ameisensäure werden mit Milchsäure versetzt und hierauf wird die Ameisensäure in geeigneter Weise abdestilliert, wobei eine sirupartige Masse zurückbleibt, die beim Erkalten zu einer festen, plastischen Lösung erstarrt. K

Oesterreichisches Patent Nr. 57422. Julius Stockhausen in Crefeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatzmassen aus Gelatine. Die Gelatine wird fest oder flüssig eventuell im Gemisch mit Glyzerin, Teer, Goudron, Holzteer, Holzpech, Oelen, Fetten, Harzen, Terpentin oder Kautschuk mit Kampfer gemischt und vor- oder nachher mit Formaldehyd gehärtet, eventuell wird noch Schwefel zugesetzt und erhitzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57425. Endre Mészáros und David Leon Magyar in Ofenpest. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzstoffes für Leder, Gummi oder dergl. Pflanzliche oder tierische Faserstoffe oder Haare werden mit einem bis zum Kochen erhitzten Gemisch von Firnis und Minium oder dergl. durchtränkt, geknetet, gepreßt und getrocknet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57428 Julius Stockhausen in Crefeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatzmassen aus Gelatine (1. Zusatz zu Patent Nr. 57422). Die Mischungen, aus denen die Ersatzmassen hergestellt werden, bestehen aus Gelatine, Glyzerin, Holzteer, Formaldehyd und Naphthalin oder dergl. oder Essigsäure-, Benzoesäure-, Milchsäureester oder dgl. K.

Oesterreichisches Pat. Nr. 57431 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Beschleunigung und Vervollständigung der Polymerisation des in Kautschuk oder kautschukähnliche Substanzen überzuführenden Butadiens bezw. seiner Homologen. Die Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe läßt man in Gegenwart von Kautschuk bezw. dem Kautschuk nahestehenden Substanzen ev. in Gegenwart von anderen die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe fördernden Mitteln vor sich gehen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57703. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produkten. Die aus Erythren oder dessen Homologen oder Gemischen dieser Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation erhältlichen kautschukähnlichen Massen werden den für die Vulkanisierung des Kautschuks üblichen Verfahren unterworfen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57699. Henry Pierre Charles Georges Debauge in Paris. Verfahren zur Verarbeitung von Altkautschuk bezw. vulkanisiertem Kautschuk. Das zu verarbeitende Material wird in Gegenwart eines bei atmosphärischem oder etwas erhöhtem Druck oberhalb und unweit von 130° C. siedenden Lösungsmittels für nichtvulkanisierten Gummi (Kohlenwasserstoffe) mit Schwermetallsuperoxyden (Bleisuperoxyd, Mennige, Mangansuperoxyd) behandelt, wobei sich die letzteren mit dem aus dem Kautschuk abgeschiedenen Vulkanisationsschwefel vereinigen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57706. Léon Louis Theodore Labbé in Osnières (Frankreich). Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes. Eiweißhaltige Stoffe (Gelatine, Kasein oder Gemisch dieses) werden mit einer frisch bereiteten Kieselsäurelösung in solcher Menge versetzt, als sie zur Bildung einer Eiweiß-Kieselsäuregallerte ausreichend ist. Gegebenenfalls wird der entstehenden Gallerte glyzerinhaltige Kieselsäuregallerte einverleibt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57984. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung glänzender, matter oder gemusterter Schichten aus Azetylzellulose. Lösungen der Azetylzellulose werden mit oder ohne Zusatz eines weich machenden Mittels auf Flächen oder Bahnen aus biegsamen Materialien aufgetragen, auf welchen die Azetatschicht nicht haftet und die eine glänzende, matte oder gemusterte Oberfläche besitzen. Zweckmäßig überträgt man zwecks Herstellung glatter Ueberzüge auf Stoffen aller Art die so behandelten Folien vor dem Ablösen von ihrer Unterlage auf die zu überziehenden Stoffe wie Papier, Gewebe, Leder usw. und löst sie erst dann von der Unterlage. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58106. Joseph Feldschmid in Wien. Verfahren zur Herstellung von Platten und Gegenständen aus Holzstoff oder Pappe oder Gemischen von Holz- und Faserstoffen. Die Platten werden vor oder nach der äußeren Formgebung einige Minuten in eine siedende Mischung von Oelfirnis und syrischem Asphalt mit Zusatz von etwa 10% Sikkativ getaucht und sodann bei 100—125° C. mindestens 24 Stunden getrocknet, worauf sie in warmem Zustande gepreßt werden können. Ein Teil (bis zur Hälfte) des syrischen Asphaltes kann durch Kolophonium ersetzt werden. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57922. A. Olier & Cie. in Clermont-Ferrand. Presse zur Vulkanisierung von Kautschukgegenständen. Die Presse besteht aus einem Druckwasserzylinder, der mit dem Pressenoberteil durch Säulen fest verbunden ist, an denen die vom Druckwasserkolben getragene untere Preßplatte und eine Anzahl beweglicher Zwischenplatten geführt sind. Oben auf der oberen Preßplatte ist ein zweiter Druckwasserzylinder vorgesehen, dessen Kolben einen Kessel trägt, welcher durch Anschrauben der unteren Preßplatte an seinen Flansch dampfdicht verschlossen werden kann. An den Preßplatten sind die Formteile zur Aufnahme der zu vulkanisierenden Kautschukgegenstände, z. B. Radreifen, derart befestigt, daß die Formen beim Anheben der unteren Preßplatte geschlossen werden. Die zur Herstellung von Radreifen erforderlichen Formkerne ruhen auf federnden Platten, welche die Kerne beim Oeffnen der Presse von den Formen abheben. H.

Schweizerisches Patent Nr. 57457 Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. (Zusatz zum Patent Nr. 52281.) α-Methylbutadien wird in einem Druckgefäß 2 Monate lang auf etwa 60° C. eventuell in Gegenwart von Polymerisations-, Verdünnungs- oder Lösemitteln erhitzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 57307 Arthur Heinemann in London. Verfahren zur Fabrikation von Kautschuk mittels Isopren. Isopren wird bei einer unter 0° C. liegenden Temperatur mit Sauerstoff oder Ozon behandelt und dann auf 105° C. erhitzt bis sich eine viskose Masse gebildet hat. K.

Schweizerisches Patent Nr. 57456 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (Zusatz zum Patent Nr. 52281). Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. α-α-Dimethylbutadien wird am Rückflußkühler 2 Monate lang eventuell nach Zusatz von die Polymerisation fördernden Mitteln (Kreosot, Essigsäure) oder Lösungs- oder Verdünnungsmitteln gekocht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 57059. Emile Désiré Delahaye, Le Vésinet (Frankreich). Verfahren zur Herstellung eines Ledersersatzes. Man bringt auf ein Gewebe ein Gemisch einer Eiweißsubstanz (Kasein) mit einer Alkalilösung und Tannin, eine Kautschuklösung, ein erhitztes Gemisch von Leinöl und Schwefelblumen und eine Zelluloselösung (Enneanitrozellulose). K.

Schweizerisches Patent Nr. 56367. Joseph Tièche in Delémont (Schweiz). Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Auf dem Wasserbade wird ein Gemisch von Wasser, Farbstoff (Fuchsin), Glyzerin, pulverförmiger mit Kautschuk überzogener Gelatine und Formaldehyd erhitzt, bis eine klebende Masse entsteht, die nach dem Erkalten in ein festes, elastisches Produkt übergeht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1051987. Harry O. Chute in Cleveland (Ohio). Verfahren zur Behandlung von Kautschuk. Rohkautschuk wird in Gegenwart roher, ölige Bestandteile enthaltender Holzdestillationkondensationsprodukte zerkleinert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1051769. Frederick M. Ruschhaupt in Milwaukee (Wisconsin). Masse zur Herstellung dehnbarer Ueberzüge. Die Masse besteht aus Kohlenteerpech, Kohlenteer, Asphaltgummi, Asphaltteer, Sand, Asche, Zement, (Asbest)-Fasern und Alaun. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1050065. William Godson Lindsay in New York. Verfahren zur Herstellung einer nicht brennbaren Zellulosemasse. Man mischt Azetylzellulose, Triphenylphosphat und ein Lösungsmittel für beide (Azeton, Azetylentetrachlorid und Azeton). Eventuell setzt man ein die Festigkeit des Produktes erhöhendes Mittel, wie Harnstoff, zu. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1049955, Ororin A. Whuler in Chicago. Regenerierung kautschukhaltiger Massen. Zellulose und Kautschuk enthaltende Abfälle werden pulverisiert, mit einem Zelluloselösungsmittel behandelt, bis die Zellulose plastisch geworden ist, worauf man die Masse in einem Entvulkanisator mit Dampf behandelt, wäscht und event. nach Zugabe neuen Kautschuks und Schwefels vulkanisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1048138. William W. Duncan in Boston und Nelson E. Tonsley in Watertown (Mass.). Verfahren zum Vulkanisieren vulkanisierbarer Objekte. Die Gegenstände werden in hermetisch verschließbaren Behältern untergebracht, alsdann wird Druckluft auf sie bei der Erweichungstemperatur des Kautschuks zur Einwirkung gebracht, sodann Dampf unter Druck und schließlich heiße Luft. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1044956, Robert Warwick in Bolton (England), Walter Warwick in Bombay (Indien). und Andrew Reason in Bolton. Verfahren zur Herstellung von Ueberzügen für Walzen der Textilmaschinen. Die Ueberzüge werden aus Gemischen, von Leim, Gelatine oder dgl., Glyzerin, einem inerten gepulverten Stoff (Ton, Kasein, einem Kaseinlösungsmittel (Natriumwolframat, Borax), gepulvertem Metallerz (Antimonerz) und Lanolin, Leinöl, Terpentin oder Ichthyolöl hergestellt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1049039. William F. Beasley in Plymouth (North Carolina). Kautschukmasse. Vulkanisierter Kautschuk wird in kleine Stücke zerteilt, welche in Kautschuklösung getaucht werden, so daß sie aneinander haften. Die Masse wird in Formen unter Druck erhitzt, bis das Bindemittel vulkanisiert ist. H.

Technische Notizen.

Zu dem Artikel des Herrn H. Jentgen **„Aus der Praxis der Kunstseideindustrie“** macht uns die Chemische Fabrik Johannes Schleu in Beuel a. Rh. darauf aufmerksam, daß Jentgen auf Seite 162 der „Kunststoffe“ ein Verfahren zum Lösen von Kollodiumwolle beschreibt, welches genannter Firma nach D. R.-P. Nr. 259421 geschützt ist, und zwar handelt es sich um Lösungen in Alkohol und Benzol. Wie von dem Herrn Verfasser des Artikels richtig ausgeführt, lassen sich vollständig glatte Lösungen von Kollodiumwolle nach diesem Patent erzielen und ist diese Tatsache vor Erteilung des Patents von Sachverständigen festgestellt und durch ein Gutachten des Herrn Professors Biedermann, Berlin, beglaubigt. Ein Abdruck des Gutachten ist wegen der Ausführlichkeit der Ausarbeitung in Anbetracht des beschränkten Raumes unterlassen, doch sei erwähnt, daß laut diesem Gutachten bis 95,5% Kollodiumwolle in glatte Lösung übergingen. Trotz zahlreicher Einsprüche ist die definitive Erteilung vor kurzem erfolgt.

Der außerordentliche Einfluß auf die Herstellungskosten der Chardonnetseide läßt sich am besten beurteilen, wenn man die Preise der Lösungsmittel vergleicht. Herr Jentgen gibt in seinem Artikel die Zusammensetzung der Löseflüssigkeit einer Kunstseidefabrik wie folgt an:

18 kg	Methylalkohol	à 82% kg	= M. 14,76
12 „	Aether	à 119% „	= „ 14,28
16 „	Methylalkohol	à 90% „	= „ 14,40
46 kg			M. 43,44
100 kg			**M. 94,50.**

Statt dessen:

24 kg	Aethylalkohol	à 82% kg	= M. 19,68
24 „	Benzol . . .	à 28% „	= „ 6,72
48 kg			M. 26,40
100 kg			**M. 55,00.**

Dazu kommt, daß sich der Benzol bedeutend leichter wiedergewinnen läßt wie der Aether, der ja wie bekannt fast vollständig verloren geht.

Da auch Spinnversuche mit obiger Lösung gute Resultate ergeben haben, so dürfte wohl die Behauptung, daß für die Chardonnetseide auch in Deutschland sich eine bedeutend aussichtsreichere Zukunft erschließt, nicht übertrieben sein.

Schappe-Imitate. Von den zahlreichen künstlichen Textilprodukten, die aus plastischen Zelluloselösungen hergestellt werden, sind besonders Kunstseide, künstliche Haare und Roßhaar-Imitate, sowie gegossener Kunst-Tüll bekannt geworden. Bei Kunstseide setzt sich bekanntlich der Herstellungspreis z. B. beim Viskose-Verfahren ungefähr wie folgt zusammen:

I. Rohmaterialien	2.10 M.
II. Generalunkosten	2.30 „
III. Arbeitslöhne und Fabrikleitung	3.05 „
	7.45 M.

Verschiedene Industrielle und Fachleute der Kunstseidebranche hatten nun bald erkannt, daß sich die Generalunkosten und besonders die Ausgaben für Arbeitslöhne ganz bedeutend reduzieren lassen, wenn man, statt Kunstseide in endlosen Längen und in Strangform herzustellen, eine Fadenmasse erzeugt, die dann für sich oder mit andern Fasern gemischt, kartiert, gekämmt und auf Flügel- oder Ringspinnmaschinen wie gewöhnliches Fasermaterial weiter versponnen wird. Solche künstliche Fadenmassen werden als „Schappe-Imitate“, „chappe artificielle“, „chappe nouvelle“ etc. bezeichnet. — Schon vor 15 Jahren wurden Kunstseide-Abfälle, besonders die auf Glasspulen aufgewickelte Kupferoxydseide, wenn dieselbe durch irgend einen Betriebsfehler nicht mehr zu Strähnen abgewunden werden konnte, auf bestimmte Längen zerschnitten, andere Textilfasern beigemischt und in üblicher Weise versponnen. Solche Garne hatten aber meist einen harten Griff und war die Beimischung von Kunstseidefasern eine sehr beschränkte. — In der Abhandlung „Kunstseideabfälle und ihre Verwertung“ von A. Dulitz (s. Kunststoffe vom 15. März 1911 S. 107) ist über die verschiedenen Industriezweige, die Kunstseideabfälle weiter verarbeiten, eingehend berichtet. — Paul Girard aus Lyon wird es wohl als erster versucht haben, Schappe-Imitate im Fabrikbetrieb direkt herzustellen. In seinem franz. Patent 438131 sagt P. Girard: „Bisher hat man bei der Herstellung künstlicher Seide fortlaufende Fäden hergestellt, die durch Zwirnung vereinigt wurden und sich möglichst der natürlichen Seide nähern sollten. Man hat ferner Kunstseideabfälle wie Schappe oder Bourretteseiden behandelt, um daraus verwebbare Fäden zu erzeugen. Diese Verfahren sind ziemlich teuer, weil sie verschiedene Manipulationen erfordern sowohl beim Zwirnen als beim Kämmen, um den Fäden die erforderliche parallele Lage zu geben, die notwendig ist, wenn man die Fäden in der bei Schappe üblichen Weise behandelt. Die vorliegende Erfindung bezweckt, Gespinste herzustellen, die die übliche Stärke von Seidengespinsten von 1—3 Deniers oder Baumwollgespinsten von 1½—4 Deniers nicht überschreiten, und die aus parallelen Lagen von Fäden bestehenden Gespinste ohne vorheriges Kämmen kontinuierlich oder selbsttätig arbeitenden Zwirnvorrichtungen zuzuführen. Zu diesem Zwecke werden die künstlichen Fäden beliebiger Herkunft nach dem Heraustreten aus den Spinndüsen oder den Fällbädern in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen auf Spulen oder Haspel von je nach der gewünschten Länge der Lagen veränderlichem Umfange aufgewickelt. Hält man die Menge der aufgewickelten Fäden für genügend, so zerschneidet man diese Fäden in einer oder mehreren Linien der Spule oder des Haspels. Man erhält so eine Lage gleicher und paralleler Fäden, die so lang sind, wie die ganze oder teilweise lineare Abwicklung der Spule oder des Haspels und so breit wie die Höhe des Zylinders, den sie vorher bildeten. Da die Fäden unter sich parallel sind, so können sie ohne weiteres Kämmen zu den Zwirnvorrichtungen gegeben werden, wo sie wie Baumwolldochte oder Bourrette behandelt werden.“ — Girard geht zur Herstellung dieser Produkte vom billigen Viskoseverfahren aus, und gibt dann in einem zweiten französischen Patent Nr. 438131 einen Apparat zur Ausführung seiner Erfindung bekannt. Die zu verarbeitende Zelluloselösung gelangt in bekannter Weise durch Spinndüsen in ein Fällbad, und die erhaltenen Einzelfäden werden auf einer Haspel nebeneinander aufgewickelt ohne vorher zu Gruppenfäden vereinigt und in Kreuzform aufgewunden zu werden, wie dies bei den Kunstseidespinnmaschinen der Fall ist. Nachdem die Haspel bewickelt sind, werden die Fäden durch besonders angeordnete Schneidewerkzeuge auf bestimmte Längen geschnitten. Es soll auf diese Art ein Vorgespinst zum Preise von 2 M pro Kilo fabriziert werden können. — Man stellt aber Schappe-Imitate auch nach andern Verfahren her. In einer interessanten Abhandlung über die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Viskose von Professor Francis Beltzer (s. Kunststoffe vom 1. März 1912, S. 85) ist auf Seite 87, Fig. 10 eine Einrichtung dargestellt, die es ermöglicht ein Vorgespinst zu erzeugen, bestehend aus kürzern und längern Fäden, die dann nachbehandelt, kardiert und feingesponnen werden. Das ganze System ist von Herrn Beltzer so ausführlich beschrieben, daß es zwecklos ist, hier weiter darauf zurückzukommen. — P. Vindrier (französisches Patent 442015) stellt nicht zusammenhängende feine Fäden her, indem die aus den Spinndüsen oder dem Koagulationsbade herauskommenden Fasern parallel in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen auf Spulen, Trommeln oder Haspeln von veränderlichem Umfange aufgenommen werden. Dann werden diese künstlichen endlosen Fäden — ähnlich wie beim Verfahren Girard — einmal oder mehrmals parallel zu der Achse des Haspels, auf der sie aufgewickelt sind, zerschnitten. Die Fäden liegen in allen entsprechenden Punkten parallel und können auf den für das Verspinnen von Schappe, Wolle und Baumwolle üblichen Maschinen versponnen werden. — Im französischen Patent 442027 ist ein Verfahren von A. Pellerin beschrieben, welches darin besteht, daß man eine Lösung von Zellulose unter Druck durch eine große Anzahl feiner Oeffnungen in einen Strom von Fällflüssigkeit austreten läßt, dessen Geschwindigkeit im Verhältnis zu der austretenden Zelluloselösung so eingestellt wird, daß die Fäden bei ihrer Entstehung ausgezogen und weggeführt werden. Diese Einrichtung hat auf ähnliche Verfahren den Vorteil, daß sie dauernd alle in Freiheit gesetzten Fasern wegführt, so daß die Fäden in einem dauernd erneuerten und reinen Medium gebildet werden, sie ermöglicht zu einem billigen Preise große Mengen fadenförmige sehr feine Zellulosegebilde herzustellen, die dann gereinigt und versponnen werden können. — Augustin Pellerin hat nachher dieses Verfahren verbessert und berichtet im österreichischen Patent 55749 von seinem neuen industriellen Produkt, welches aus einer fadenartigen Masse von künstlicher Seide besteht, welche in der Textilindustrie benutzt werden kann, um wie Baumwolle und Wolle gekratzt und versponnen zu werden. Nach diesem Verfahren läßt der Erfinder eine Zellulosexanthogenatlösung durch einen filtrierenden Körper hindurchgehen, der eine große Anzahl außerordentlich feiner Oeffnungen besitzt, beispielsweise durch ein Gewebe. Man erhält auf diese Weise ein Gewirr von Fäden, welches durch die feinen Oeffnungen hindurch in das Fällbad, beispielsweise auf einen durch das Bad hindurchgeführten Riemen ohne Ende fällt. Die gebildeten Fäden sind sehr dünn und liegen ohne Ordnung durcheinander. Nach diesem Verfahren ist es nicht mehr nötig, daß die Fadenmasse regelmäßig und kontinuierlich ist, weiter ist es auch nicht nötig, das Ausgangsmaterial zu filtrieren und den Lösungen die Luftbläschen zu entziehen. Es ist ferner ohne Bedeutung, wenn bei den tausenden von kleinen Oeffnungen des filtrierenden Körpers auch eine gewisse Anzahl sich bei der Fadenbildung verstopft. Wenn die Fäden später für den Spinnprozeß verwendet werden, so wird das erhaltene Fadengewirr einfach gekratzt und dann die Fäden gesponnen, wie dies bei den gewöhnlichen Textilwaren der Fall ist. A. Pellerin benützt zum Ausfällen ein saures Fällbad, z. B. auf 20° Bé verdünnte Schwefelsäure. — Alfred Bloch (französisches Patent 447068 und belgisches Patent Bloch vom 18. VIII. 1911) stellt ein ähnliches Produkt her, welches er als „künstliche Baumwolle“ bezeichnet. In einem schwach alkalischen Bade wird Zellulose gereinigt, dann ausgepreßt und in einer Chlorkalklösung von 2,5 g im Liter gebleicht. Darauf passiert sie ein schwaches Natrium- und Kaliumkarbonatbad, und wird zum Schluß sorgfältig gewaschen und abgeschleudert. Die so zubereitete Zellulose wird dann in Kupferoxydammoniak gelöst und unter Druck filtriert. Die Abflußöffnungen des Filters sind über dem Einsatz einer Zentrifuge angeordnet. In den Fälltrog der Zentrifuge gibt man eine große Menge Wasser und zur Unterstützung der Fällung einen Zusatz von Schwefelsäure. Um den Fälltrog ist eine Art Carde angebracht, deren Spitzen die Schappe-Fäden zurückhalten sollen, um dadurch ein Verkleben unvollkommen gefällter Fasergebilde zu verhindern. — Auch in der britischen Patentschrift 29030 v. J. 1911) von Mitchell ist von einem Verfahren die Rede, welches darin besteht, die Kunst-



seideabfälle, die bei dem bisher üblichen Spinnen und Weben von Kunstseide erhalten werden, in geeigneter Weise weiter zu verarbeiten. Dieser Kunstseideabfall besteht aus Fäden oder Garnen von verschiedener Länge gezwirnter Fasern. Der Abfall wird auf der Garnettmaschine bearbeitet, um die Fäden in eine Anzahl einzelner Fasern zu trennen, dann wird eventl. gekämmt und durch die Gillbox oder die Vorstrecke genommen, zu einem gleichmässigen Bande ausgezogen und auf der Flügelspinnmaschine versponnen. Nach Mitchell sollen die erhaltenen Garne ein viel weicheres Aussehen und Gefühl haben als man es bei Kunstseide gewöhnt ist. Zur Erzeugung besonderer Effekte kann auch in der Weise gearbeitet werden, daß Kunstseideabfall auf der Garnettmaschine bearbeitet, dann Naturfasern, wie Mohair, zugesetzt und das Ganze zu einem Faden versponnen wird. — Diese Verfahren zur Herstellung von Schappe-Imitaten, sehen wenn sie maschinell ausgearbeitet sind, infolge der Billigkeit der Produkte, einer guten Zukunft entgegen. Anderseits wird momentan auch viel daran gearbeitet, die Generalspesen und Unkosten, und besonders die Ausgaben für Handarbeit bei der Kunstseide-Fabrikation durch verbesserte maschinelle Einrichtungen zu reduzieren. F.

Rechtsstreite.

Schappe nouvelle-Prozeß. Der Begründer der italienischen Viskose-Gesellschaft hatte später eine neue Art der Viskose-Kunstseide erfunden und das Patent der letzteren an die Gesellschaft Schappe nouvelle zur Ausbeutung verkauft. Die italienische Gesellschaft, welche gegen den Erfinder wie gegen die Gesellschaft Schappe nouvelle auf Herausgabe der Patente klagte, wurde mit ihrer Klage abgewiesen und zwar mit der Begründung, daß das Viskose-Verfahre Allgemeingut geworden, die neuen Patente aber Eigentum der Schappe nouvelle-Gesellschaft geworden seien.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39a. E. 16 981. Schicht zum Verbinden von Kautschuk mit Metallen. — Electro-Chemical Rubber and Manufacturing Company, New Jersey, England. — 20. V. 11.

39a. F. 34 358. Verfahren zum Vulkanisieren der inneren Gummiauskleidung von Rohren und anderen Hohlkörpern. Felten & Guilleaume Carlswerk Akt.-Ges., Mülheim a. Rhein. — 25. IV. 12.

39b. F. 34 143. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 20. III. 12.

39b. F. 34 839. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk und kautschukähnlichen Substanzen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln u. Elberfeld. — 22. VII. 12.

39b. M. 47 360. Verfahren zur Herstellung einer beim Schlagen zwischen erwärmten Flächen unter Luftzutritt federwolkenartige Gebilde abstoßenden Masse. — Dr. G. O. H. von Mayenburg, Dresden. — 21. III. 12.

39b. Sch. 37 348. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. — Karl Scherrer, Frankfurt a. M. — 9. I. 11.

12o. D. 23 837. Verfahren zur Herstellung haltbarer Azetylzellulose. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 29. VIII. 10.

12o. K. 51 034. Verfahren zum Ausscheiden von Kampfer aus wasserhaltigen Lösungen in Alkohol, Aether o. dgl. — Dr. Konrad Kubierschky, Eisenach. — 10. IV. 12.

22i. K. 51 638. Verfahren zur Gewinnung eines Klebstoffes. — Dr. Hermann Küchle, Darmstadt. — 11. VI. 12.

28a. L. 34 995. Verfahren zur Gewinnung eines entfärbten, technisch kalkfreien Gerbstoffextraktes aus Sulfit-Zelluloseabfallauge. — Otto Lührs, Hamburg. — 27. VIII. 12.

28a. M. 48 358. Aus Wachs, Paraffin und Terpentin bestehendes Imprägniermittel für Leder. — Josef Maier, Passau-Grünau, N. Bay. — 8. VII. 12.

28a. T. 17 342. Verfahren zum Appretieren und Färben von Leder aller Art. — Oskar Trebitsch, Wien. — 25. IV. 12.

29b. K. 49 562. Verfahren zum Aufschließen von Pflanzenfasern, insbesondere Bastfasern, unter Zuhilfenahme von Kälte unter dem Gefrierpunkt. — Carl Kübler, Berlin-Wilmersdorf. — 11. XI. 11.

29b. S. 37 390. Verfahren zur Herstellung von metallähnlichen Textilfäden, Geweben u. dgl. — Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. — 11. X. 12.

29b. S. 37955. Verfahren jur Verhinderung einer Verschlechterung von Flachs oder anderen Faserstoffen, bei deren Herstellung aërobische Mikroorganismen entweder allein oder in Verbindung mit anderen Organismen verwendet worden sind. — Oswald Silberrad, Buckhurst Hill (Engl.) — 3. I. 13.

39b. F. 34 836. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln u. Elberfeld — 20. VII. 12.

39b St. 17 683. Verfahren zur Herstellung von gemusterten Gebilden aus Kaseinmassen; Zus z. Pat. 240 249. — Hans Stephan, Berlin. — 10. IX. 12.

8a. M. 48 899. Vorrichtung zum Durchtränken von Dachpappe mit revolverartig in Armkreuzen gelagerten Wickel- oder Eindrehwalzen. — Maschinenfabrik Kalbe a. S. G. m. b. H., Kalbe a. S. — 6. IX. 12.

39a. E. 18 514. Verfahren zur Herstellung festhaftender Ueberzüge von Kautschuk auf Gegenständen aus Eisen oder Stahl. — F. O. Estermann, Rottweil, Württ. — 14. X. 12.

39b. T. 18 252. Verfahren zur Härtung plastischer Massen aus wasserfreiem Leim, Glyzerin und pulverförmigen Füllmitteln. — Isidor Traube, Charlottenburg. — 24. II. 13.

Erteilungen:

29b. 260 245. Verfahren zum Lösen von Pflanzeneiweiß in Ameisensäure. — G. Gottfried Dießer, Zürich. — 26. VI. 12.

29b. 260 479. Verfahren zur Herstellung von Textil- und anderen Fäden, Bändern, Films usw. aus Viskose. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G., Elberfeld. — 16. IX. 11.

55r. 260 306. Verfahren zum Bleichen von Zellulose. — Frederick William Dobson, Tamworth, Großbrit. — 27. I. 12.

80b. 260 322. Verfahren zur Herstellung von Steinholz durch Mischen von Magnesit, Asbest, Talkum, Füll- und Farbstoffen und Chlormagnesiumlösung. — Willi Herdt, Berlin-Wilmersdorf, u Albert Fraaß, Berlin. 7. IV. 10.

29b. 260 650. Verfahren zur Herstellung konzentrierter, ammoniakarmer Kupferoxydammoniakzelluloselösungen — Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. Groß-Auheim. — 19. V. 08.

8m. 280 797. Verfahren zum Beizen von Faserstoffen, Leder und ähnlichen Produkten. — Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Lehnitz b. Berlin, Nordbahn. — 27. I. 11.

12o. 260 934. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. — 13. I. 11.

12o. 260984. Verfahren zur Herstellung von neutralen Zelluloseazetatlösungen. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 14. II. 12.

29b. 260 812. Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden; Zus. z. Pat. 258 810. — Dr. Leopold Sarason, Berlin-Westend. — 14. VI. 12.

29b. 260 859. Verfahren zum Haspeln von Seidenkokkons. — Bernard Loewe, Paris. — 19. VI. 12.

39a. 260 956. Verfahren zur Herstellung zellenhaltiger Kautschukgegenstände aus gelochten und vollen Kautschukplatten, die miteinander zusammengeklebt sind. — H. Dogny u. V. Henri, Paris. — 31. I. 11.

39b. 260 916. Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk, von ungesättigten fetten Oelen und deren Derivaten — Dr. Hans Klopstock, Berlin-Wilmersdorf. — 21. IX. 12.

23r. 261 070. Verfahren zur Herstellung von schmierfähigen, metallschützenden und die Elektrizität leitenden Oelen. — Dr. Leo Ubbelohde, Karlsruhe i. B. — 16. III. 10.

39a. 261 113. Verfahren zur Herstellung fassionierter Gelatineperlen aus Röhren. — Folien- und Flitterfabrik Akt.-Ges., Hanau a. M. — 11. X. 11.

Gebrauchsmuster.

39a. 552 727. Stehender Kalander mit Einrichtung zur Wiedergewinnung des Benzins. — Albert Boecler, Hamburg. — 15. IV. 13.

39a. 552 857. Vorrichtung zur Herstellung von gelochten Schuhknopfköpfen aus Zelluloid. — Halbach & Böckmaen, Barmen. — 21. IV. 13.

39a. 552 982. Streifenschneidemaschine für Asbest und Gummi. — Georg Keitel, Hildesheim. — 3. IX. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien) Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Plest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. Juni 1913	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	3. Jahrgang Nr. 12

Die Zelluloidfabrik der Sakai-Zelluloid-Gesellschaft zu Sakai in Japan.

Von F. C. Axtell. — Deutsch von Dr. Bernhard Pleus.

Im Jahre 1908 erhielt der Verfasser von der Familie Mitsui in Japan den Auftrag für den Entwurf und die Errichtung einer Anlage zur Fabrikation von Zelluloid in jenem Lande. Eine lange vorhergehende Erfahrung in dieser und verwandten Industrien in den Vereinigten Staaten hatten gezeigt, daß die bisher angewandten Maschinen und Verfahren bezüglich ihrer Verbesserung viel zu wünschen übrig ließen, eine solche war praktisch während zwanzig Jahre nicht eingetreten. Dieser Umstand war und ist aller Wahrscheinlichkeit nach der verfehlten Vorsicht der Fabrikanten in der Bewahrung des Geheimnisses zuzuschreiben, so daß infolgedessen Erfinder, Maschinenfabrikanten und Gelehrte in Unwissenheit über die Notwendigkeit der Anwendung ihres Wissens und ihrer Kraft zur fortschreitenden Verbesserung gehalten werden, die zur gesunden Entwicklung jeder Industrie erforderlich ist.

In Anbetracht dieser Tatsachen riet der Verfasser, daß ihm gestattet werden möge, alle Maschinen zu entwerfen, sie in den Vereinigten Staaten bauen zu lassen, alle Gebäude zu entwerfen und die Bauzeichnungen nach Japan zu senden, wo die Arbeit an den Gebäuden fortgeführt werden könnte, während die Maschinen und andere Apparate in Amerika in der Herstellung begriffen wären. Dieser Vorschlag erhielt die Zustimmung der interessierten Parteien und die Arbeit wurde sogleich begonnen. Ein Stab von Zeichnern und Pausern wurde engagiert, und sobald Detailzeichnungen von einer Maschine fertiggestellt waren, wurden diese Zeichnungen zusammen mit den nötigen Beschreibungen den Fabrikanten zur Abgabe von Angeboten übermittelt, Verträge wurden abgeschlossen, die Maschinen gebaut, geprüft und nach Japan gesandt. In derselben Zeit waren Detailzeichnungen aller Gebäude angefertigt und herausgesandt und mit dem Bau begonnen worden.

Zur Errichtung der Anlage hatte die Gesellschaft ein ungefähr 15000 Tsubo (= 21 Morgen oder $5^1/_4$ ha) umfassendes Grundstück gekauft, das am Yamatoflusse an der nördlichen Grenze der alten Stadt Sakai und genau 8 km von der Kaiserlichen Stadt Osaka gelegen ist. Beträchtliche Schwierigkeiten erfuhr die Feststellung eines Lageplanes infolge der strengen Vorschriften betreffend die Verunreinigung der Ströme durch Fabrik- oder andere Abwässer nicht aus Gesundheitsrücksichten, sondern zum Schutze der Fische, die einen wichtigen Gegenstand der nationalen Kost bilden. Die Vorzüge des gewählten Lageplanes waren: 1. billiger Transport auf dem Kanal direkt bis zum Sakai-Hafen an dem Inlandsee; 2. ein reichliches Angebot ungelernter Arbeiter; 3. gute und unbeschränkte Entwässerung; 4. seine Nachbarschaft mit Osaka, welches die Haupt-, Handels- und Fabrikstadt Japans ist und 5. die Tatsache, daß eine praktisch unbegrenzte Versorgung mit Grundwasser von ausgezeichneter Qualität erhalten werden konnte. Die Nachteile waren: 1. daß der Boden niedrig war und so einen außerordentlich großen Betrag an Füllmaterial erforderte, und 2. die Tatsache, daß das Grundstück als Ostgrenze den 20 Fuß hohen Damm der Nankai-Eisenbahn hatte, und daß der einzige Zugang zu der Anlage von der Hauptlandstraße her nur durch einen überwölbten Gang von nur 2,5 m Breite vermittelt wurde, der diesen Wall durchschnitt.

Bei Gebäuden, die allein zur Fabrikation von Zelluloid dienen (mit einer Ausnahme) ist die Anwendung von mehr als einem Stockwerk Höhe nicht ratsam, und da in dem aufgestelltem Programm trockne Fundamente verlangt waren, so wurden die Grundmauern praktischerweise in das Niveau des Bodens gelegt; denn da die normale Höhe des Wasserstandes nur wenige Fuß unter dem Niveau lag, war eine Versenkung bis zu einer irgendwie erheblichen Tiefe, außer mit großen Kosten, unausführbar. Alle Gebäude sind in feuersicherer Fabrikkonstruktion ausgeführt. Die festen Fundamente sind außergewöhnlich massiv, sie werden von Pfahlrosten getragen und die Wände sind $1^1/_2$ und 2 Stein stark, alle Steine wurden in eine Mischung aus 1 Teil Portland-Zement und 3 Teilen Sand gelegt. Diese sehr solide Bauart ist auch wegen der Notwendigkeit, sich gegen die Wirkungen von Erdbeben zu schützen, erforderlich, die sich häufig ereignen. Als die Gebäude vollendet waren, wurde eine beträchtliche Zahl von Stössen wahrgenommen, von denen einer, der am 14. August 1909 eintrat, von großer Heftigkeit war und eine Stadt einige 50 Meilen von Sakai zerstörte, aber eine darauffolgende

Untersuchung der Gebäude zeigte, daß sie nicht beschädigt worden waren. Alle Dächer wurden mit Schiefer gedeckt. Nachdem die Gebäude errichtet waren, wurde mit dem Füllen der Ausgleichung begonnen. Das Füllmaterial bestand aus grobem Sand (Kies), der aus dem Bette des Yamato-Flusses von Hand geschöpft wurde und in kleinen, flachen, an von Kulis getragenen Schulterstangen aufgehängten Körben nach der Ausgleichung gebracht wurde. Da die aufzufüllende Fläche etwas über $11\frac{2}{3}$ Morgen (= $296\frac{1}{3}$ a) umfaßte und die Höhe $3\frac{2}{3}$ m betrug, so waren etwa 109000 cbm Sand notwendig, und diese Arbeit erforderte den größeren Teil eines Jahres. In der Zwischenzeit wurden die Maschinen und inneren Einrichtungen installiert und als die Sandfüllung fertig war, wurden die äußeren Rohrleitungen gelegt, Dampf- und elektrische Transmissionsgebäude errichtet, breite Seitenwege zur Verbindung der Erdgeschosse aller Gebäude in gleichmßigr Höhe wurden angelegt, elektrische Drahtleitungen und innere Röhrenleitungen wurden vervollständigt, und die Anlage war fertig zur Inbetriebnahme.

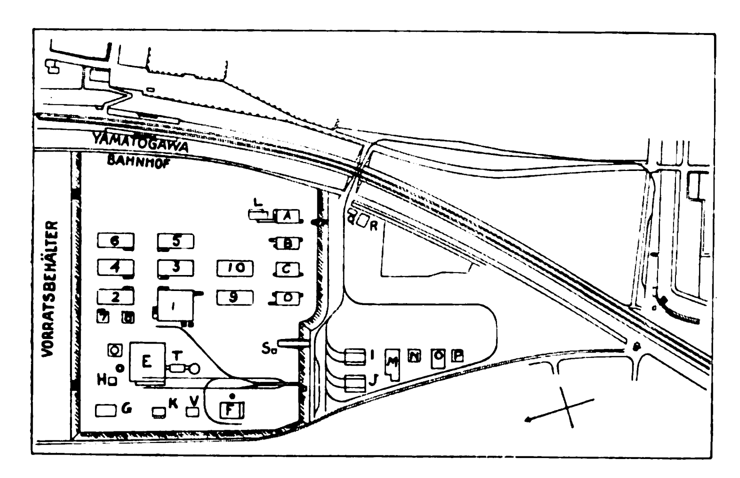


Fig. 1. Uebersichtsplan der Zelluloid-Fabrikanlage in Sakai.
1. Nitrieren, Waschen und Mahlen. — 2. Mischen, Pressen und Trocknen. — 3. Schweißen, Schneiden und Fabrikation von Röhren und Stäben. — 4. Digerieren und Verdichten. — 5. Polieren. — 6. Lager und Versand. — 7. Körnen. — 8. Zerkleinern von Abfallmaterial. — 9 und 10. Trocknen. — A. Geschäftshaus. — B. Rohrleger-, Maschinen- und Tischlerwerkstatt. — C. Versuchs- und Farbenmischhaus. — D. Laboratorium. — E. Kraftstation. — F. Salpetersäureanlage. — G. Eiserzeugungsanlage. — H. Pumpenhaus. — I. und J. Vorratshäuser. — K. und Z. Aborte. — M. Speisehaus. — N, O, P. Vorratshäuser. — Q. Pförtnerhaus. R. Garderobe (Umkleidehaus). — S. Bureau des Zeitaufsehers. — T. Sparer (zur Ausnutzung der Feuergase). — V. Schmiedewerkstatt.

Figur 1 ist ein Uebersichtsplan der Anlage, der die Lage aller Gebäude zeigt. Wie man bemerken wird, ist die gewählte Anordnung das rechtwinklige System, die Gebäude sind durch „Alleen“ und „Straßen“ getrennt, der freie Raum zwischen den Gebäuden beträgt in den Alleen 15 m und in den Straßen 7,5 m. Diese Anordnung führt zu sehr gut beleuchteten und gelüfteten Arbeitsräumen und bietet jede Erleichterung für Feuerschutz. In Fig. 1 sind die direkt für die Fabrikation des Zelluloids bestimmten Gebäude mit 1 bis 10 nummeriert, während die durch Buchstaben bezeichneten für die verschiedenen angegebenen Zwecke gebraucht werden.

Wasserversorgung. — In der Fabrikation des Zelluloids ist die Frage der Wasserversorgung sowohl bezüglich der Menge als auch der Beschaffenheit von großer Wichtigkeit. Denn, wenn das zum Waschen des Zellulosenitrats bestimmte Wasser sehr viel feste Bestandteile enthält, wird die Transparenz des erzeugten Produktes beeinflußt; und wenn Eisen, Magnesium oder verschiedene Arten organischer Substanz in ihm vorhanden sind, so wird eine sehr auffallende gelbe Färbung hervorgerufen, und Versuche, diese Fehler durch Kochen oder Bleichen des Nitrats zu beseitigen, führen zuletzt zu einer Verminderung der Beständigkeit des Produkts. Es wurden daher vor dem Ankauf des Geländes Analysen des Wassers gemacht und dem Verfasser übermittelt, der es als genügend bezeichnete. Das Wasser enthält normal etwas weniger als insgesamt 200 Teile auf 1 Million an festen Körpern und eine ganz geringe Spur Eisen.

Wie mitgeteilt worden ist, liegt der Stand des Wasserspiegels nur wenige cm unter dem Niveau des Baugrundes, und um eine Versorgung sicherzustellen, der Menge nach genügend, um unerwarteten Ereignissen zu begegnen, wurden zwei Reservoire, jedes 30,5 m lang zu 6,1 m breit und 3,7 m tief, gegraben (siehe Fig. 1). Die Wände dieser Becken wurden mit Blöcken aus Granit von pyramidenförmiger Gestalt ausgekleidet, so zwar, daß die Grundflächen der Pyramide die Innenflächen der Mauern der Reservoire bildeten und die Spitzen nach außen gewandt waren und in Kies eingebettet wurden, und daß überhaupt kein Zement angewandt wurde. In dieser Art hergestellte Futtermauern haben sich als praktisch unangreifbar durch Erdbebenstörungen erwiesen und in Japan sind zahlreiche solche Wände, die vor Jahrhunderten gebaut wurden, noch in guterhaltenem Zustande.

Die Sohlen der Reservoire wurden mit 15 cm feinem und 6 cm grobem Kies bedeckt und wurden mittels einer seitlichen Leitung aus in Beton gelegten schweren Steingutröhren von 46 cm Durchmesser miteinander verbunden, ein Zweig dieser Leitung, der dieselben Dimensionen und gleiche Konstruktion besaß, führte zu der Saugpumpe, welche dicht an der Nordmauer der Kraftstation liegt. Diese Pumpe besteht aus einem Betonschaft von 3 m Durchmesser und etwa 8 m Tiefe und die Saugröhren aus allen Pumpen treten in diesen in einer Höhe von etwa 2 m über dem Wasserniveau ein, die Saugventile sind etwa 3 m unterhalb derselben angebracht.

Für die allgemeine Wasserversorgung wurde ein stählerner Wasserturm mit halbkugelförmigem Boden vorgesehen; dieser ist der erste und einzige Turm dieser Art, der bisher in Japan errichtet worden ist. Wegen der Gefahr durch Erdbeben und die schweren Teifune, welche vorkommen, wurde bei seinem Entwurf mit dem hohen Sicherheitsfaktor 6 gerechnet. Zur Zeit des Erdbebens im August 1909 war eine Rotte von Nietern bei der Arbeit in dem Wasserbehälter in einer Höhe von 120 Fuß und sie gaben an, daß die Schwankung des Behälters etwa 3 Fuß von Osten nach Westen betragen hat. Und später während desselben Jahres, als der Behälter noch leer war, trat ein heftiger Teifun ein, während dessen der Wind eine Geschwindigkeit von über 80 Meilen in der Stunde (= 40,5 m in der Sekunde) erreichte; aber keine Beschädigungen infolge einer dieser Störungen konnten entdeckt werden. Dies wird als interessant erwähnt, da es ein praktischer Beweis für die Festigkeit des modernen Stahl-Wasserturms ist.

Der Behälter hat ein Fassungsvermögen von 160 cbm und wird durch eine 8×10 Zoll Triplex-Pumpe mit direktem Motorantrieb und automatischer Kontrolle versorgt. Das Standrohr und alle Wasserleitungen bestehen aus galvanisch verzinktem Schmiedeeisen, die Hauptleitungen haben 8 und 6 Zoll Durchmesser und die Zweigleitung nach jedem Gebäude außer nach Nr. 1 und „E“ 4 Zoll, in diesen ist sie 6 Zoll stark. Es sind zahlreiche Absperrventile vorgesehen, mittels deren jede Abteilung der Haupt- oder der Nebenleitungen zwecks Reparaturen abgesperrt werden kann, und es ist selbstverständlich ein Absperrventil in jeder Zweigleitung vorhanden.

Derjenige Teil des Wasservorrats, der zum Waschen der Nitrozellulose gebraucht wird, wird zur Entfernung jeweder suspendierten festen Substanzen durch zwei große Filterpressen geleitet, die mit Quarzsand gefüllt sind.

An verschiedenen Stellen in der Anlage sind Schlauchkästen aufgestellt. Die Hydranten sind unmittelbar hinter jedem dieser Kästen angebracht und der Schlauch, von dem jeder Kasten 30 m von 7 cm Durchmesser mit 3 cm Tülle enthält, ist immer damit verbunden. Diese Kästen sind so angeordnet, daß wenigstens zwei Strahlen auf jedes Gebäude abgegeben werden können und für einige

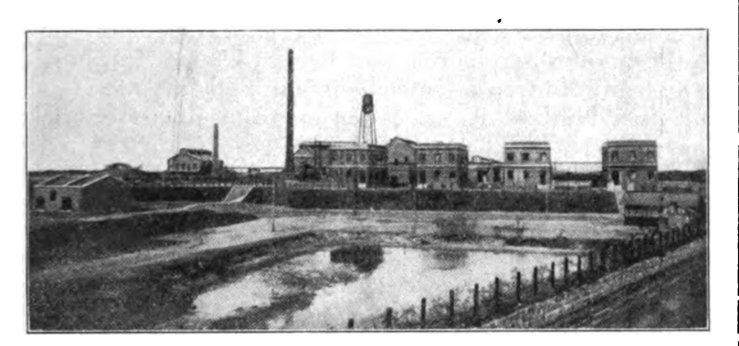


Fig. 2. Gesamtansicht von Süden.

Gebäude, wie die Häuser 9 und 10, sind drei oder vier Strahlen verfügbar. Alle Gebäude sind vollkommen geschützt durch ein automatisches Sprengsystem.

Im Falle eines Feuers kann das Wasser 10 Minuten lang mit einer Geschwindigkeit von etwa 23 cbm in der Minute und von 9 cbm unbeschränkte Zeit lang entnommen werden, wobei der Druck automatisch konstant auf 8,8 kg auf 1 qcm. erhalten wird.

Kraftanlage. — Die Kraftstation, das Gebäude „E", Figuren 4 und 5, ist eine Betonstein- und Eisenkonstruktion von 24 m Länge und 26 m Tiefe, der Kessel- und der Maschinenraum sind durch eine Ziegelstein-Brand-



Fig. 3. Nitrier-, Wasch- und Trockenhäuser.

mauer getrennt. Der Kesselraum ist 24 m lang bei 12 m Tiefe, die Höhe bis zu den Grundsehnen der Dachträger beträgt 10,7 m. Die Dampfanlage besteht aus vier Wasserrohrkesseln von je 200 Pferdekraft in doppelter Aufstellung und unmittelbar hinter dem Kessel ist ein steinerner Rauchkessel, der direkt zu dem Sparer und dann zu dem stählernen Schornsteinkasten führt, welcher von erdbebensicherer Anlage und Konstruktion ist, 45 m Höhe und einen Zugkanal von 1,80 m Durchmesser hat.

Die Hauptdampfrohre von jedem Kessel sind mit automatischen Rückschlag-Absperrventilen versehen und führen zu dem stählernen Dampfhauptrohr, welches 35 cm Durchmesser hat und von Konsolen getragen wird, die in der Brandmauer befestigt sind. An einem Ende ist der Durchmesser des Hauptrohres auf 15 cm vermindert, an welchem Punkte eine T-Verbindung Dampf für die Bedürfnisse des Krafthauses abgibt, und außerdem ist ein Reduktionsventil vorhanden, mittels dessen der Druck auf etwa $5^1/_4$ kg auf das qcm für den allgemeinen Fabrikbedarf reduziert wird, während der Kesseldruck etwa 9 kg auf das qcm beträgt, wenn erforderlich, mit Ueberhitzung. Am Nordende des Kesselraumes stehen die Speisepumpen, von denen eine in Reserve gehalten wird.

Ein Geleis der Eisenbahn, die später beschrieben werden soll, läuft die volle Länge des Raumes vor den Kesseln entlang und dient zur Entfernung der Asche; zwischen den Schienen ist ein mit Eisenplatten bedeckter Gang angelegt, in welchem die Abdampf- und andere

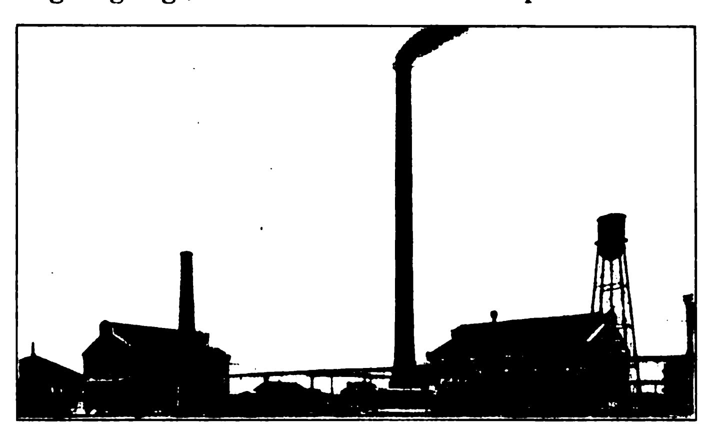


Fig. 4. Salpetersäureanlage und Kraftstation.

Röhren verlegt sind. Die Kohlenbunker sind an der Außenseite der Kesselhausmauer erbaut und sind so konstruiert, daß die Kohle durch ihre Schwere auf den Fußboden des Kesselhauses fällt. Sie werden mittels einer hochgelegenen Bahn versorgt.

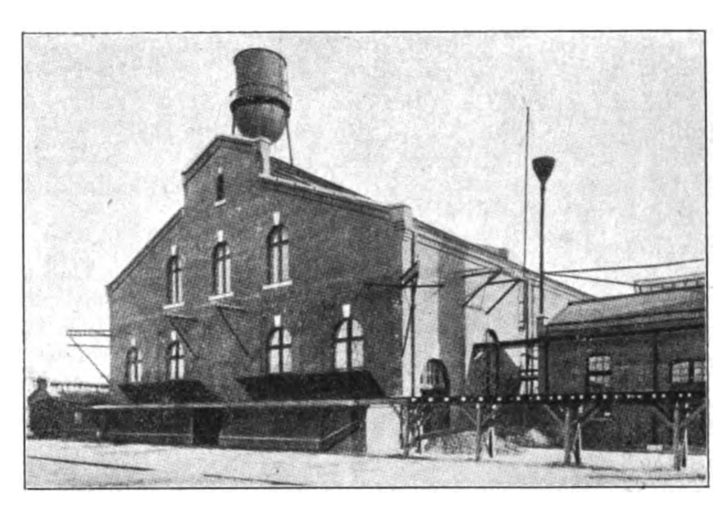


Fig. 5. Westliches Ende der Kraftstation, das Feuerungsgleis zeigend.

Die Krafterzeugungsanlage besteht aus drei einzelnen Dynamos von je 125 Kilowatt, die Maschinen kondensieren hintereinandergeschaltet und sind direkt mit den Generatoren verbunden, die Spannung beträgt direkt 220 Volt. Diese Dynamos und die Schalttafel, die aus drei Haupt- und sechs Verteilungsschaltbrettern besteht, sind in einem Raum von 24 m Länge zu 13,7 m Breite und 9 m Höhe (bis zu den Grundsehnen der Deckenträger) enthalten. Ein 15 Tonnen-Kran, der eine Spannung und Bewegung gleich der Weite und Länge des Raumes hat, ist auch vorgesehen, und in einer Ecke dieses Raumes ist eine mit Stahl bedeckte Oeffnung von 3,4×3,4 m, durch welche sämtliche Materialien aus dem Keller heraufgezogen werden können, in einer gegenüberliegenden Ecke des Raumes ist eine rechteckige Oeffnung, durch welche die Akkumulatoren der hydraulischen Anlage hervorragen.

Im Keller sind drei Dampfstrahlkondensatoren, eine Verbund-Feuerlöschpumpe, die eine Leistung von 7250 l in der Minute bei einem Druck von 8,8 kg auf 1 qcm

haben, zwei durch Motore angetriebene hydraulische Pumpen und drei ebenfalls durch Motore angetriebene Luftkompressoren aufgestellt.

Dampfzuführung und Kraftübertragung. — Die Anlage der Dampfzuführung besteht aus in Zement eingebetteten Stahlmasten, die auf Betonpfeilern stehen, die Masten sind an den Spitzen durch umgekehrte stählerne Träger verbunden, und die Rohre werden durch Schellen oder Bogen gehalten, die an den Trägern und an den Spitzen der Masten befestigt sind. Das Rohr ist durch eine Asbest-Magnesiamischung isoliert, die bandagenartig mit Hanfgewebe, das mit Asbestfarbe bestrichen ist, umwickelt ist, und gegen Regen durch verzinkte eiserne Decken von halbkreisförmigem Querschnitt geschützt, die mit Steinkohlenteer überzogen sind. Die durchschnittliche Spannweite zwischen den Masten beträgt etwa 6 m, die Höhe etwa 5 m. Das Kondenswasser wird an geeigneten Punkten mittels automatischer Klappen entfernt. Das Rohr wechselt in der Stärke von 5 Zoll (12,7 cm) in den Hauptleitungen bis zu 2 Zoll (5,1 cm) in einigen der Zweigleitungen, die Gesamtlänge der äußeren Zuführungsleitungen beträgt ungefähr 370 m. Ausdehnungs-Verbindungsstücke sind in geeigneten Zwischenräumen in die Rohrleitungen eingefügt, und es sind auch, den Bedürfnissen entsprechend, Absperrventile bei jedem Gebäude und an verschiedenen Punkten in den Hauptleitungen vorhanden.

Die Stahlmasten, welche die Dampfzuführungsleitungen tragen, dienen auch zur Aufhängung der elektrischen Leitungsdrähte. Aus Stahlwinkeln hergestellte Isolierstützen sind mit Klammern an den Masten befestigt und die Isolatoren werden auf diese Stützen aufgesetzt. Die Hauptschalttafeln, durch welche der Strom in jedes Gebäude eintritt, sind in asbestausgeschlagenen Kästen an den Außenwänden befestigt, und alle Ströme in jedem Gebäude werden durch diese Schalttafeln kontrolliert. Alle Motore sind von vollständig geschlossenem Typus, und praktisch ist aller Leitungsdraht, besonders in Gebäuden, in denen irgendwelche Feuersgefahr durch Kurzschluß oder Funken entstehen könnte, in Blei eingeschlossen; der Bleiüberzug ist in geeigneter Weise grundiert.

Japan hat keine Feuerversicherungsbehörde, aber die Regierungsvorschriften bezüglich elektrischer Leitungsdrähte sind, soweit überhaupt vorhanden, strenger als diejenige des Feuerversicherungsamtes der Vereinigten Staaten von Nordamerika, die in einigen Punkten unrationell sind, und sind ebenso unveränderlich wie die Gesetze der Meder und Perser, unbekümmert darum, welche Bedingungen oder Umstände vorliegen.

Hydraulisches System. — In der Fabrikation des Zelluloids ist die Frage des hydraulischen Drucks sehr wichtig, weil diese Kraft bei verschiedenen damit verbundenen Operationen gebraucht wird. Bei dieser Anlage wurde ein doppeltes System ausgewählt, nämlich ein Niederdrucksystem, das mit 35 kg auf 1 qcm arbeitet und zum Füllen und Schließen der Pressen dient, und ein Hockdrucksystem, das mit 245 kg auf 1 qcm arbeitet, mittels dessen der Arbeits-Enddruck ausgeübt wird. Der Druck wird durch zwei im Keller der Kraftstation aufgestellte Pumpen geliefert, welche wir im vorstehenden bereits erwähnt haben. Dieses sind horizontale, von Motoren angetriebene doppelwirkende Pumpen mit einer Triebreduktion; jede Pumpe hat einen Hochdruck- und einen Niederdruckzylinder. Sie werden mit 65 Umdrehungen in der Minute angetrieben, bei welcher Geschwindigkeit der Niederdruckzylinder 63,5 l in der Minute bis 35 kg auf 1 qcm und der Hochdruckzylinder 20,5 l in der Minute bis 245 kg auf 1 qcm liefert. Der Druck wird durch zwei Akkumulatoren aufrechterhalten, der Block des Niederdruck-Akkumulators hat 35,5 cm im Durchmesser und eine nutzbare Hubhöhe von 3,7 m, während der Block des Hochdruck-Akkumulators einen Durchmesser von 14 cm und dieselbe Hubhöhe hat. Die Hubhöhe des Akkumulators wird mittels automatischer Steuerventile kontrolliert, welche bewirken, daß die Pumpen leerlaufen, wenn die verlangte Hubhöhe erreicht ist; und es sind auch automatische Ausschalter vorhanden, mittels deren die Motoren angehalten werden, wenn die Steuerventile nicht ansprechen. Für den Fall, daß diese beiden Hilfsmittel versagen, enthalten die Kolben der Akkumulatoren Durchgänge, durch welche das Wasser austreten kann, wenn sie einen sicheren Arbeitshub überschreiten sollten. Die hydraulischen Hauptrohrleitungen sind mit Rückschlagventilen ausgestattet. Alle Absperr- und Reduzierventile sind aus Bronze und alle Ausrüstungsgegenstände wie Kniestücke, T-Stücke, Kupplungen usw. sind aus Stahl. Unter gewöhnlichen Umständen hat eine dieser hydraulischen Pumpen ausreichende Leistungsfähigkeit für den Bedarf der Fabrik, aber zu gewissen Zeiten werden beide Pumpen in Gang gehalten, um eine konstante Versorgung sicherzustellen, falls eine von beiden eine Störung erleidet.

(Fortsetzung folgt.)

Die in Deutschland patentierten Vorrichtungen zum Imprägnieren des Holzes mit Konservierungsmitteln und Farbstofflösungen.

Zusammengestellt von Dr. S. Halen.

(Mit 8 Abbildungen.)

Im folgenden sei ein Ueberblick über die in Deutschland patentierten Vorrichtungen gegeben, die zum Behandeln des Holzes mit Konservierungsmitteln und Farbstofflösungen dienen sollen.

Diese Vorrichtungen lassen sich in drei Kategorien einreihen. Die erste betrifft die Vorrichtungen, bei denen das Holz in geschlossenen Räumen von allen Seiten mit dem Imprägniermittel behandelt wird, und bestehen diese Vorrichtungen aus Gefäßen oder Kesseln, in denen das Gut von der anzuwendenden Flüssigkeit oder deren Dämpfen umspült wird. Die zweite Art von Imprägniervorrichtungen gestattet lediglich den Zutritt bezw. Austritt des Imprägniermittels von der Stirnseite des Holzes (Langholzes) aus. Die letzte Kategorie umfaßt alle diejenigen Vorrichtungen, die durch andere Einrichtungen als sie die Apparate der beiden ersten Gruppen aufweisen, gekennzeichnet sind.

Der skizzierten Einteilung folgt der untenstehende Bericht.

1. Vorrichtungen zur Imprägnierung von Holz, in denen das Imprägniergut in geschlossenen Räumen von allen Seiten der Einwirkung des Imprägniermittels ausgesetzt wird.

Das älteste hier in Betracht kommende Patent (D. R.-Patent Nr. 10423 John B. Blythe in Bordeaux) betrifft Neuerungen an einer mit Imprägnierkesseln ausgestatteten Anlage. Die Einrichtung dieser Anlage werde zugleich mit dem Arbeitsgange und an Hand der Fig. 1—3 erläutert. Das Imprägniermittel (Teer, Oel oder dgl.) gelangt aus dem Behälter A durch das Rohr 1 in den



Meß- oder Füllapparat B und sodann durch die Rohre 6 und 7 in den Kessel E. Aus dem Dampfkessel strömt Dampf in den Ueberhitzer D und aus diesem in überhitztem Zustande durch Rohr 8 in den Ejektor und Spannungskasten F, von dem aus er in das konisch erweiterte Mundstück des Ausflußrohres 9 gelangt; das Saugrohr 10 des Ejektors tritt in den Kessel E ein und reicht bis nahe auf dessen Boden. Beim Strömen des Dampfes durch F und 9 entsteht in F ein Vakuum, das

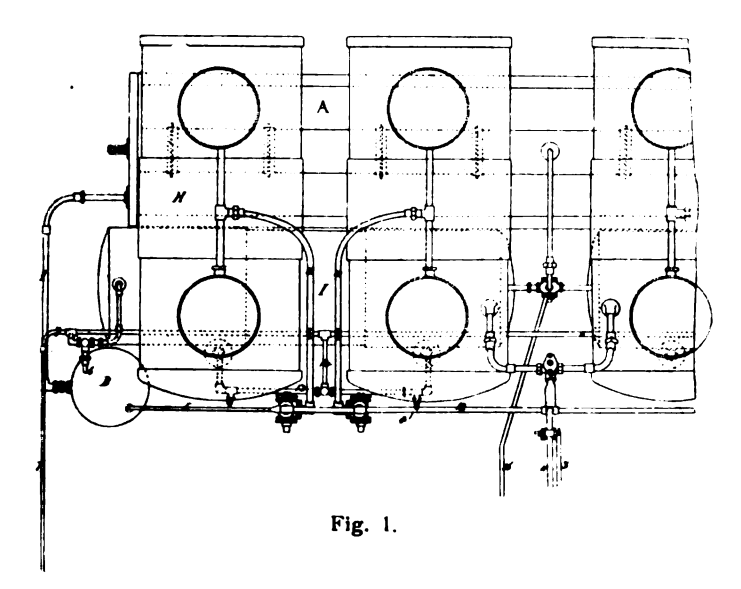


Fig. 1.

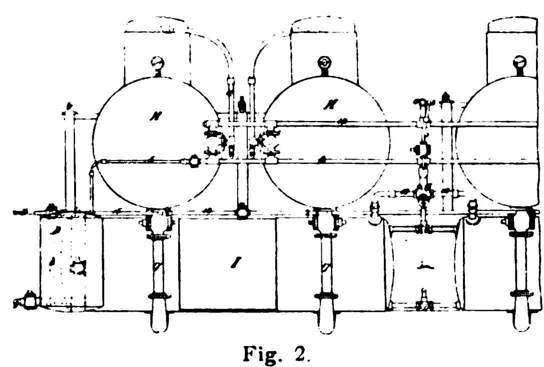


Fig. 2.

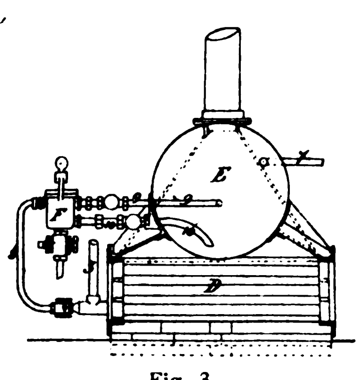


Fig. 3.

den Teer aus E nach F saugt. Hier nimmt der Dampf den Teer auf und treibt ihn aufwärts nach der Spitze des Domes von E, wo es in den zweiten Ejektor G gelangt. In diesem tritt das Teer-Dampfgemisch mit einem zweiten Strom überhitzten Dampfes zusammen, wird von neuem zerteilt und durch die Rohre 11 und 12 in den bezw. die Zylinder getrieben. In letztere tritt es oben in Schaumform ein und verteilt sich zwischen den in den Zylindern untergebrachten Hölzern, die es gehörig durchtränkt. Das Gemenge von Dampf, Teer und aus dem Holz ausgetretenem Saft gelangt durch die Rohre 13, 14, 15 und 7 in den Kessel E zurück, wo es von neuem mit Teer oder dgl. gemischt wird und auf dem beschriebenem Wege in die Zylinder zurückgeht. Der höhere Druck des überhitzten mit Teer gemischten Dampfes bewirkt die kontinuierliche Zirkulation. Ist das Holz in H genügend imprägniert, so stellt man die Hähne 12 so um, daß das Teer-Dampfgemisch in einen zweiten Zylinder eintreten kann usw.

Transportabel ist der Holzimprägnierungsapparat von Felix Löwenfeld in Wien (D. R.-Patent Nr. 34577); in diesem Apparat werden die Hölzer erst mit Dampf ausgelaugt und sodann vor dem Behandeln mit der Imprägnierflüssigkeit (z. B. Chlorzinklösung) evakuiert. Dementsprechend besteht die Apparatur aus einem Dampferzeuger, einer Luftpumpe, Flüssigkeitspumpen und einer Anzahl von Imprägnierkammern. Jede dieser letzteren weist einen mit gemeinschaftlichen Leitungsrohren kommunizierenden Deckel und ein fahrbares, dicht mit dem Deckel zu verbindendes Hinterteil (Gefäß) auf. Jeder Kammerdeckel besitzt in der Rohrleitung nach der Luftpumpe ein Schwimmerventil, das auch mit der Hand gestellt werden kann, so daß mit Hilfe der Luftpumpe in die Kammer gesaugte Flüssigkeit schließlich das Ventil schließt. Die zu imprägnierenden Schwellen oder dgl. werden lose in die auf Rädern (mit Spurkränzen) ruhenden Gefäße (Kammern) eingeschichtet. Nach erfolgter Imprägnierung können die Kessel von den die Wagen zunächst aufnehmenden kurzen Geleisen mittels einer Schiebebühne auf das nach dem Schwellenlagerplatz führende Geleise geschafft werden. Erst werden die Hölzer gewöhnlich eine Stunde lang mit Dampf von 1,5 Atm. Ueberdruck ausgelaugt, dann werden die Kessel eine Stunde lang auf 60 cm Quecksilbersäule evakuiert und sodann läßt man die Chlorzinklösung drei Stunden lang bei 7 Atm. auf die Hölzer in den Kesseln einwirken. Da also die Gesamtoperation eines Kessels 5 Stunden dauert, so wendet man 6 Kessel an. In einem wird gedämpft, in einem evakuiert und in drei anderen (drei Stunden lang) imprägniert, während der sechste Kessel beschickt oder entleert wird. In jeder Stunde läßt man durch die Ventile die Imprägnierflüssigkeit aus dem Kessel, der bereits drei Stunden zur Imprägnierung gedient hat, in den evakuierten treten, während der Dampf aus dem ersten in den frisch beschickten Kessel tritt usw.

Aus der Patentschrift Nr. 102645 (Joseph Bleibinhaus in Kirchseeon und Alois Pettendorfer in München) lernen wir eine Imprägnierkesselanlage kennen, die aus einem Imprägnierraum, einem Heizraum und einem neben beiden angeordneten Behälter für die Imprägnierflüssigkeit besteht. Die Größe der drei genannten Räume ist so bemessen, daß die in dem Behälter verfügbare Flüssigkeitsmenge zur Füllung des beschickten Imprägnierraumes genügt. Letzterer ist aus dem oberen Teil der Anlage gebildet und steht zwecks Füllung mit Flüssigkeit und Entleerung durch verschließbare Oeffnungen mit dem Flüssigkeitsbehälter und zum Zwecke der Erhitzung nach der Beschickung mit dem Heizraum durch verschließbare Oeffnungen in Verbindung. Um im Imprägnierraum Vakuum erzeugen zu können, kann der erstere mit einer außerhalb befindlichen Luftpumpe verbunden werden. Ein am Dampfdom vorgesehenes Ventil ermöglicht durch die nach dem Flüssigkeitsbehälter führende Rohrleitung die Abführung des sich entwickelnden Dampfes und wird hierdurch eine Vorwärmung der noch im Behälter während der Imprägnierung enthaltenen Flüssigkeit und eine Druckregulierung im Imprägnierraum ermöglicht.

Während bei dieser Ausführungsform der Heizraum teils vom Imprägnierraum, teils vom Flüssigkeitsbehälter umgeben ist, ist bei der den Gegenstand des Zusatzpatentes Nr. 106518 bildenden Anlage der Heizraum nur von dem Flüssigkeitsbehälter umgeben. Sonst ist die Einrichtung die gleiche wie die vorbeschriebene.

In dieser verbesserten Anlage gehen die Feuergase während des Vorwärmens der Imprägnierflüssigkeit und

der damit gleichzeitig verbundenen Beschickung des Imprägnierraumes durch das Feuerrohr und unter dem Heizraum zurück, worauf sie durch einen Kanal und den Fuchs abziehen. Es wird durch diese Ausführungsform eine Ersparnis an Raum und eine bessere Ausnutzung des Brennstoffes bewirkt.

Um Stöße beim Einpumpen der Imprägnierflüssigkeit in den Imprägnierkessel und damit eine Zerstörung der Zellenwände des Holzes zu vermeiden, schaltete Joseph Lybrand Ferrell in Philadelphia (D. R. P. Nr. 114276) zwischen dem mit aushebbaren Böden und einem Dampfmantel ausgestatteten Imprägnierkessel und der Pumpe einen Apparat (Akkumulator) ein, der aus einem Zylinder besteht, dessen Kolben nach Maßgabe des zu erzeugenden Druckes, z. B. durch Gewichte, bleibend belastet ist. Die in den Imprägnierkessel einzuführende Flüssigkeit wird nun zunächst in den Zylinder des Akkumulators gepumpt und gelangt von hieraus erst in den Kessel. Mithin kann der Druck in dem Kessel niemals größer als die Belastung des Akkummulators werden.

Um einem Sinken des Druckes im Kessel unter die vorbestimmte Grenze vorzubeugen, ist in das den Akkumulator mit dem Kessel verbindende Rohr eine Vorrichtung, etwa ein Ventil, eingeschaltet, das sich gegen den Kessel hin selbsttätig öffnet, sobald der Druck im Kessel geringer als der im Akkumulator wird.

Nach Art des Filtrierens und im kontinuierlichen Strome wird eine Flüssigkeit durch die Fasern des Holzes unter Hochdruck in der Vorrichtung gleichmäßig hindurchgetrieben, die Georges Frédéric Lebioda in Paris im Jahre 1898 durch das D. R.-Patent Nr. 97578 geschützt wurde.

In dieser Vorrichtung ruht das zu imprägnierende Holzstück auf einer auf einem Gerüst vorgesehenen, in regelmäßigen Abständen mit Durchlochungen versehenen Platte, die einen Flanschring zur Aufnahme eines Zylinders besitzt. Der nicht zu hohe Zylinder ist mit einem Ablaßhahn ausgestattet und trägt an seinem oberen Rande einen zweiten Flanschring, in dem Schraubenbolzen gelenkartig angeordnet sind. Auf den letztgenannten Flanschring wird der (untere) Flanschring eines hohen Zylinders nach Zwischenfügung eines Dichtungsringes aufgesetzt und mittelst der gelenkartigen Schrauben festgeschraubt.

Der zuletzt genannte Zylinder ist oben durch eine Kalotte geschlossen, in der sich ein Mannloch, ein Lufthahn, ein Sicherheitsventil und ein Tragring angeordnet finden. Der obere Teil dieses Zylinders steht durch ein mit Hahn versehenes Rohr mit einer Hochdruckpumpe in Verbindung, welche die Imprägnierflüssigkeit in den Zylinder hineinpreßt.

Um das zu imprägnierende, rindenbefreite Holz in den Apparat einzusetzen, hebt man den oberen Zylinder ab, stellt das Holz auf die durchlochte Platte und verschließt die nicht vom Holz bedeckten Oeffnungen dieser Platte durch Holzpfropfen. Alsdann bringt man zwischen das Holz und die innere Wandung des unteren Zylinders einen Kitt oder einen schmelzbaren, beim Erkalten erhärtenden Körper zwecks Bildung eines dichten Abschlusses. Dann wird der hohe Zylinder aufgesetzt und festgeschraubt.

Alsdann wird mit Hilfe der Pumpe die Imprägnierflüssigkeit in den Raum zwischen Holz und innerer Zylinderwandung gepreßt. Die Flüssigkeit dringt unter dem Druck auch in das härteste Holz ein, verdrängt den Holzsaft und fließt durch die Oeffnungen der Platte, auf die der Holzstamm aufgesetzt ist, ab.

Ferner ordnete Lebioda einen hoch und tief einstellbaren Untersatz von der beschriebenen Vorrichtung an, der einerseits zum Auffangen der aus der Bodenplatte austretenden Flüssigkeit druckdicht an die Bodenplatte angeschlossen werden kann, falls das Imprägnieren bei abgenommenem Mannlochdeckel von unten aus geschehen soll. (D. R.-Patent Nr. 98913). Auch sah er einen Ringkanal im Ringflansch der Bodenplatte vor. In diesem Kanal wird ebenso wie unter die Bodenplatte Dampf eingelassen, um die erhärtete Schicht zu erweichen. Man braucht dies dann nicht mit heißem Wasser, wie bisher, durchzuführen.

Weiterhin ist hier die Vorrichtung Lebiodas zu nennen, die den Gegenstand des D. R.-Patentes Nr. 110422 bildet und zum kontinuierlichen Imprägnieren von Langhölzern bestimmt ist.

Er besteht aus einem Zylinder, der horizontal auf einem Gestell angeordnet ist und an seinen beiden Stirnseiten mit Ringflanschen für je einen Deckel ausgestattet ist. Innen im Zylinder ist eine Dampfschlange vorgesehen, ebenso sind darin drei Gleitschienen für die Gleitrollen des die Hölzer tragenden Gestellwagens angeordnet. Die beiden Deckel sind durch Scharniere mit dem Zylinder verbunden und lassen sich durch Scharnierbolzen mit den Ringflanschen fest verbinden. Jeder der beiden Deckel besitzt 4 zylindrische Erhöhungen, die in Rohre auslaufen, in denen an einem Ende mit Schraubengewinde versehene Spindeln angeordnet sind. Letztere sind mit Handrädern ausgestattet, nach außen durch Stopfbüchsen abgedichtet und das mit Schraubengewinde versehene Ende jeder Spindel greift in Futterstücke ein, so daß durch Drehen der Handräder die Spindeln bewegt werden können. Mit Ringwulsten greifen die Spindeln in die Böden von Kolben ein, die genau in die zylindrischen Erhöhungen der Deckel hineinpassen. Die Wandungen der Kolbenzylinder sind mit Oeffnungen und die Böden ebenfalls mit Oeffnungen zum Ein- und Austritt der Flüssigkeit versehen. Die Kolben weisen vorspringende Ränder zur Aufnahme von eingeschraubten Platten und zum Eingriff in Dichtungsnuten auf. Die am besten aus Stahl angefertigten Platten enthalten Bohrungen, die von ringförmigen Schneiden umrahmt sind. Die Schneiden sollen in die Stirnflächen der Hölzer eindringen, sie festhalten und ein gutes Abdichten der Ein- und Austrittsstellen gewährleisten.

Die zu imprägnierenden Hölzer werden auf den Gestellwagen gebracht, dessen Fächer der Anordnung und Anzahl der Oeffnungen in den Platten entsprechen.

Dann werden nach Oeffnung eines Deckels die Wagen in den Imprägnierzylinder eingefahren, der erstere geschlossen und alsdann werden die Kolben soweit gestellt, bis die Schneiden sich in das Holz einbohren, worauf man Imprägnierflüssigkeit in der Längsrichtung der Fasern unter Hochdruck durch den Zylinder leitet. Zweckmäßig wird die Richtung des Flüssigkeitsweges gewechselt. Auf diese Weise soll die Imprägnierung vollständig und schnell auch bei sehr harten und frischen Hölzern von stärkstem Durchmesser sein.

Ein anderer Apparat Lebiodas zur Imprägnierung von Langhölzern in kontinuierlichem Strome ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Behälter an seinem einen Ende durch einen Deckel geschlossen ist, der mit einer Anzahl in glockenartige Schneiden auslaufenden Rohren ausgestattet ist, und an seinem anderen Ende durch einen Deckel unter Vermittlung von besonderen Einsätzen derart geschlossen ist, daß eine entsprechende Anzahl von mit Kolben ausgerüsteten und ebenfalls in glockenartige Schneiden auslaufenden Rohren unter der Wirkung eines Druckmittels verschoben werden, gleichzeitig jedoch zum Ein- und Austritt der Imprägnierflüssigkeit dienen können (D. R.-Patent Nr. 114277).

Zu diesem Zwecke bilden die Einsätze und der Deckel am einen Ende des Behälters drei verschiedene Räume, deren äußerer zum Einführen der Imprägnierflüssigkeit in das Holz, der mittlere zum Verschieben des Kolbens in der anderen Richtung dient. Am anderen Ende des Kessels bildet der zweckmäßig scharnierartig

aufgehängte und durch Schraubenbolzen gesicherte Deckel gemeinsam mit einer Einsatzwandung einen Hohlraum, der die Imprägnierflüssigkeit auch von dieser Seite her durch das Holz hindurchzuleiten gestattet und nach Lösen der glockenartigen Schneiden auf der anderen Seite unter Benützung eines Druckmittels das Lösen des imprägnierten Holzes von den Schneiden bewirkt.

Infolge dieser Einrichtung wird das Holz nicht nur am Umfange, sondern auch der Kern imprägniert, ganze Stämme vom stärksten Durchmesser und jeder Länge können und zwar in frischem oder trockenem Zustande imprägniert werden. Um das Füllen und Entleeren der beschriebenen Vorrichtung leicht und schnell zu gestatten, hat Lebioda sodann zwischen dem Vorratsbehälter und Imprägnierbehälter einen Rohrschieber angebracht, der in seiner einen Endstellung beide Behälter miteinander verbindet und in der anderen Endstellung gegeneinander abstellt (D. R.-Patent Nr. 144403).

Zur Verschiebung aus einer in die andere Endstellung läßt man dann aus der für die Erzeugung des Hochdruckes erforderlichen besonderen Leitung Druckflüssigkeit auf die eine oder andere Seite eines Hilfskolbens wirken, der in einem besonderen Zylinder beweglich und mit dem Rohrschieber verbunden ist.

Ferner (vergl. D. R.-Patent Nr. 128197) verbesserte Lebioda den zuletzt beschriebenen Imprägnierapparat in der aus folgendem ersichtlichen Weise.

In jedem der Deckel sind so viel Durchbrechungen angeordnet, als Holzstücke imprägniert werden sollen. In jeder dieser Oeffnungen ist von innen her ein Rohr 1

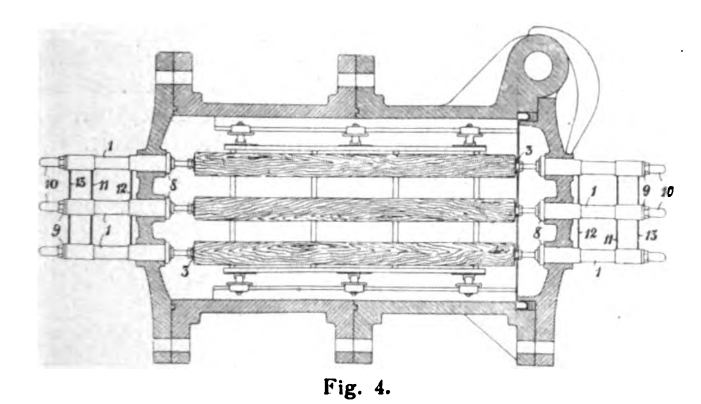


Fig. 4.

(vergl. Fig. 4) eingeführt, das zweckmäßig mit Hilfe eines Flantsches oder durch eine konische Ineinanderfügung befestigt ist. In dem Rohr 1 (aus Stahl oder einem anderen geeigneten Metall) bewegt sich ein Kolben, dessen Stange der ganzen Länge nach durchbohrt ist und am inneren Ende eine Glockenschneide 3 trägt. In der Nähe ihrer Enden wird die Kolbenstange beiderseits durch Eisenringe geführt, die mit Lederringen eine Dichtung darstellen.

Das Rohr ist innen im Imprägnierzylinder durch eine Mutter 8 geschlossen, durch die die Kolbenstange hindurchgeht. Eine das Rohr 10 abschließende Mutter ist auf das andere Ende des Rohres 1 aufgesetzt. Die Kolbenstange tritt mit ihrem freien Ende in den Hohlraum des Rohres 10 ein. Je nachdem man die Imprägnierflüssigkeit durch 11 oder 12 in das Rohr 1 eintreten läßt, wird der Kolben vor- oder rückwärts bewegt, wodurch die Schneiden entweder in das Holz eingetrieben oder in ihm gelockert werden.

Die Oeffnung 13 gestattet der Imprägnierflüssigkeit Eintritt in das Rohr 10, von wo aus sie durch die Kolbenstangenbohrung in das Holz gepreßt wird.

Alle Rohre 1 stehen unter sich in Verbindung und zwar an drei verschiedenen Stellen. Erstens sind sämtliche Räume vor den Kolben, in die die Oeffnungen 12 führen, durch ein Rohrsystem miteinander verbunden, ferner die Räume hinter den Kolben und endlich die Hohlräume der Rohre 10.

Jedes der drei Rohrsysteme wird von einem Verteilungsbehälter aus gespeist, die wiederum die Flüssigkeit durch Rohre zugeführt erhalten.

Ist der Apparat mit Hölzern beschickt und der Deckel geschlossen, so läßt man aus dem ebengenannten Behälter Imprägnierflüssigkeit zufließen, so daß die Flüssigkeit durch die Oeffnungen 11 hinter jeden Kolben tritt und die Glockenschneiden in die Stirnfläche des Holzes treibt. Alsdann läßt man durch eine am Boden vorgesehene Vorrichtung die Flüssigkeit in den Behälter einfließen, schließt den Luftauslaß und öffnet das mit Druckleitung in Verbindung stehende Ventil des Behälters, alsdann beginnt der Druck im Zylinder zu wirken.

Zunächst beginnt man mit der Injektion von einem Ende des Apparates aus.

Die Flüssigkeit durchdringt das Holz und fließt durch das geöffnete Abflußventil der anderen Seite ab. Alsdann wechselt man eventuell die Imprägnierungsrichtung. Nach vollkommener Imprägnierung entleert man den Apparat, öffnet den Lufteinlaß und schließt den Druckzulaß.

(Fortsetzung folgt.)

Aus der Praxis der Kunstseideindustrie.

(Fortsetzung.)

Von H. Jentgen Pilnikau i. B.

Als Fällbad gebraucht man am besten ein solches mit einem Gehalt von 36—40 Prozent festem Aetznatron, wobei man auf 50 Kilo Aetznatron 16 Kilo Zucker zugibt. Da die Fäden einen großen Teil Flüssigkeit aus dem Fällbade mitnehmen, muß man bei der Anordnung der Fadenführer dafür Sorge tragen, daß die abgestrichene Flüssigkeit wieder in den Fällbadbehälter zurückfließen kann; das verloren gehende Fällbad ersetzt man zweckmäßig durch ständiges Zufließenlassen von frischem Fällbad.

Die Erwärmung des Fällbades auf 50—55 Grad erreicht man am einfachsten dadurch, daß man über den Boden des Fällbadbehälters einige Dampfrohre legt. Doch haben diese den Uebelstand, daß sie beim Reinigen des Fällbades von Fadenresten sowie beim Entfernen des durch den Fällprozeß ausgeschiedenen Kupferoxyduls sehr hinderlich sind. Man setzt deshalb den ganzen Fällbadkasten in ein Wasserbad, das man seinerseits auf die oben angeführte Art und Weise heizt. Man muß aber acht geben, daß die Temperatur des Fällbades auf keinen Fall 60 Grad übersteigt, da sonst die Fäden „verbrennen" und sämtliche Kapillare umgewechselt werden müssen. Nach einem neueren Patente der Hanauer Kunstseidefabrik will diese Firma das Erwärmen des Fällbades ergänzen oder ersetzen durch ein Erwärmen der Zelluloselösung im Massezuführungsrohr. In Wirklichkeit dürfte dieses Verfahren aber wenig Wert haben. So entsinne ich mich folgenden Falles aus meiner Praxis: Bei Beginn der kalten Jahreszeit hatte ich durch einen Raum, der sonst nicht geheizt wurde, Dampfrohre legen lassen. Von dieser Zeit an traten fortwährend Klumpen und Gerinnselbildungen in den Leitungen auf, die zu Verstopfungen Anlaß gaben und den Betrieb außerordentlich störten, bis sich schließlich herausstellte, daß das Dampfrohr zu nahe an ein Rohr gelegt worden war,

durch welches die Lösung zur Spinnmaschine gedrückt wurde. Trotz der schärfsten Kontrolle wird es wohl kaum zu vermeiden sein, daß das Zuführungsrohr nicht zuweilen zu stark erhitzt wird; die Folge ist alsdann eine Koagulation und ein Verstopfen des ganzen Rohres. Besonders angenehm ist es aber weder für den Betriebsleiter noch für die Arbeiter, ein gefülltes Rohr abzumontieren und zu reinigen, ganz abgesehen von der unangenehmen Betriebsstörung, die damit verbunden ist.

Vorteilhaft ist es, wenn man beim Spinnen zwei Fällbäder anwendet. Das erste dient zur Bildung des Fadens, während das zweite, dessen Konzentration etwas schwächer gehalten wird, den Faden durchkoaguliert und freiwerdendes Ammoniak absorbiert, welches später wiedergewonnen wird, wovon im weiteren noch die Rede sein wird.

Die Bobinen mit den aufgewickelten Fäden läßt man, da sie noch in starkem Maße Ammoniak abgeben, am besten noch eine halbe Stunde rotieren in einer an der Spinnmaschine angeschlossenen kastenartigen Vorrichtung, welche mit einem Exhaustor in Verbindung steht. Letzterer saugt die Ammoniakdämpfe ab und befördert sie zu der Wiedergewinnungsanlage für Ammoniak. Die Bobinen werden alsdann auf eigens konstruierten Waschmaschinen durch Auswaschen mit Wasser von der Natronlauge befreit; hierbei schlägt die bis dahin infolge des Ammoniakgehaltes tiefdunkelblaue Farbe der Fäden in eine grünlich blaue Färbung um.

Hierauf werden sie durch Ueberleiten von Säure von ihrem Kupfergehalte befreit. Aus Zweckmäßigkeitsgründen geschieht die Entkupferung derart, daß die Bobinen untereinander liegen, wobei die kupferhaltigsten Bobinen jedesmal in die unterste Reihe gelegt werden, währenddem die Säure auf die oberste Bobinenreihe träufelt, von dieser auf die nächst tiefere Reihe fließt usw. Dieses Verfahren setzt natürlich ein Wechseln der Bobinen, also ein jedesmaliges Befördern der Bobinen in die nächst höhere Reihe voraus. Man hat auch hierfür Maschinen konstruiert, die dieses automatisch bewerkstelligen und auch ganz zufriedenstellend arbeiten. Nach der Entkupferung müssen die Bobinen entsäuert werden; auch dieses geschieht, um an Waschwasser zu sparen, auf dieselbe Weise wie die Entkupferung.

Weiterhin behandelt man die Seide vielfach mit einer Lösung von Essigsäure, oder Ameisensäure oder Formaldehyd und streitet sich darum, was vorzuziehen sei. Ich halte von allen diesen Mitteln gar nichts, da nach meinen Erfahrungen es für das Endprodukt ziemlich gleichgültig ist, ob man die Seide auf diese Weise behandelt oder nicht. Es ist lediglich zu empfehlen, die Bobinen nach dem Entsäuern mit einer Seifenlösung zu behandeln, um ein etwas weicheres Produkt bei der Weiterverarbeitung zu erzielen.

Die ausgewaschenen Bobinen, die absolut säurefrei sein müssen, was die betreffenden Arbeiter auf sehr einfache, allerdings wenig ästhetische Art und Weise durch „Schmecken" kontrollieren, werden hierauf getrocknet.

Als Trockenvorrichtungen braucht man Trockenschränke, Trockenkammern oder Trockenkanäle. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die Glasbobinen einen großen Raum einnehmen, was ebenfalls zu ihrem Nachteil sehr ins Gewicht fällt, so daß Trockenschränke kaum anwendbar sind. Die Temperatur der Trockenkanäle läßt sich zuweilen schwer regulieren; sie werden gewöhnlich bis auf 60 Grad geheizt, so daß die Seide in einigen Stunden trocken ist. Nach meinen Erfahrungen ist es aber besser, wenn die Seide bei einer niedrigeren Temperatur, bei etwa 45 bis 50 Grad getrocknet wird, so daß ich gut ventilierte, mäßig erhitzte Trockenkammern vorziehe.

Die Bobinen kommen nach dem Trocknen in den sogenannten Feuchtraum. Hier werden sie gedämpft, d. h. sie bleiben in einer mit Wasserdampf angefüllten Atmosphäre etwa 24 Stunden stehen. Die Seide verliert hierdurch ihre Sprödigkeit und läßt sich besser umspulen. Das Umspulen selbst geschieht auf einfache Art und Weise, indem die Seide über den Kopf der Bobine gezogen wird und auf Holzspulen aufgerollt wird; diese Arbeit wird von weiblichen Arbeitskräften besorgt. Schwierigkeiten treten auf, wenn das Fadenende nicht leicht zu finden ist. Da auch diese Arbeit durch Akkordlohn bezahlt wird, reißen die Arbeiterinnen oft ganze Seidenschichten ab, um mit dem Suchen nach dem Fadenende keine Zeit zu verlieren. Es ist dies natürlich eine Unsitte, die scharf bekämpft werden muß. Ernster sind die Schwierigkeiten, die auftreten, wenn die Bobinen „verklebt" sind. Hierbei kleben die Fäden an einzelnen Stellen der Bobine gewöhnlich mehrere Schichten tief aneinander. Beim Abspulen reißt natürlich jedesmal der Faden an solchen Stellen, so daß die Seide alle Augenblicke geknüpft werden muß und dadurch beinahe wertlos wird, ganz abgesehen von dem Zeitverlust, der infolgedessen entsteht. Die Gründe für das Verkleben der Fäden sind oft schwer zu finden. Gewöhnlich ist die mangelhafte Reinigung des Waschwassers hieran schuld. Es bilden sich beim Trocknen Kalkkristalle, welche, wie man unter einem Vergrößerungsglase sehr gut sehen kann, die einzelnen Fäden miteinander verbinden. Es können aber auch andere Ursachen für das Verkleben der Fäden maßgebend sein. Deren Aufdeckung und Abstellung bilden oft eine sehr mühsame Arbeit.

Die umgespulte Seide wird auf Etagenzwirnmaschinen verzwirnt, alsdann gehaspelt, sortiert und geputzt und hierauf verpackt.

Einfacher gestaltet sich die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferverfahren in den Fabriken, welche in neuerer Zeit errichtet wurden und keine Glasbobinen haben. In diesen Fabriken gelangt die Masse aus dem Massezuführungsrohr in sog. Titerpumpen, aus diesen durch Filterbougies in die Düsen, welche aus Glas, Nickel oder Platin hergestellt sind. Der Faden wird auf lackierte Blechbobinen, wie solche bei der Fabrikation der Chardonnetseide üblich sind, aufgewickelt. Die ganze Spinnmaschine ist möglichst eingekapselt und steht mit einem gut wirkenden Exhaustor in Verbindung, welcher die sich entwickelnden Ammoniakdämpfe absaugt und der Absorptionsanlage zuführt. In der Spinnmaschine selbst werden auch die Bobinen durch eine erste Waschung von der anhaftenden Lauge des Fällbades befreit. Die Entkupferung geschieht durch verdünnte Säure. Das Auswaschen der Säure, das naturgemäß sehr gründlich geschehen muß, erfolgt in Waschtrommeln. Hierbei werden die Bobinen zu einer Säule zusammengesetzt und Wasser unter gelindem Druck von innen nach außen durchgepreßt, bezw. durchgesaugt. Man erzielt hierdurch eine bedeutende Verminderung der zum Auswaschen nötigen Wassermenge. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß das Auswaschen aus Sparsamkeitsgründen derart vorgenommen wird, daß frisches Wasser nur die beinahe ausgesüßten Bobinen durchströmt und dann durch die übrigen Bobinen geleitet wird. Die Bobinen werden, wie bereits erwähnt, in Trockenschränken oder in Trockenkammern etwa 12 bis 24 Stunden getrocknet, hierauf gedämpft und in den Zwirnraum gebracht, wo die Seide, ohne umgehaspelt zu werden, sofort auf Ringzwirnmaschinen gezwirnt werden kann.



Von großer Wichtigkeit ist auch in den Kupferseidefabriken die Wiedergewinnung eines Teiles der Rohmaterialien, in diesem Falle des Kupfers und des Ammoniaks. Das Kupfer ist in den sauren Abwässern enthalten, die von der Entkupferung kommen. Diese werden sorgsam aufgefangen und aus diesen das Kupfer wieder gewonnen. Die Wiedergewinnung geschieht entweder durch Elektrolyse, durch Zementation oder durch Sedimentation. Welche Einrichtung man nun trifft, ist abhängig von äußeren Umständen. Die Elektrolyse kommt dann in Frage, wenn die Kosten für den nötigen Strom nicht allzu hoch sind und wenn das Elektrolytkupfer im eigenen Betriebe sofort wieder weiter verwandt werden kann, also in solchen Fabriken, die ihre Kupferammoniaklösung aus geraspeltem Kupfer herstellen. Die elektrolytische Gewinnung von Kupfer aus schwefelsauren Kupferlösungen ist aus der Metallurgie bekannt und braucht deshalb hier nicht weiter beschrieben zu werden. Eine weitere Art der Kupferwiedergewinnung ist die der Zementation, d. h. die Wiedergewinnung von Kupfer in Form von pulverförmigem Zementkupfer, das eisenhaltig ist und im Betriebe selbst nicht ohne weiteres verwandt werden kann, sondern verkauft werden muß. Sie ist zwar die einfachste, aber auch die unökonomischste der genannten Arten. Bei ihr werden die sauren, kupferhaltigen Abwässer in Teiche geleitet, in die Eisenschrot gelegt wird. Hierbei findet eine Umsetzung derart statt, daß Eisen in Lösung geht und Kupfer ausfällt. Das sich ausscheidende Kupfer umhüllt nun sehr häufig die Eisenteile vollständig, so daß eine weitere Auflösung von Eisen nicht stattfindet, weil dieses durch seine Kupferdecke geschützt wird. Die Folge davon ist ein vermehrter Verbrauch an Eisen bezw. ein unvollständiges Ausfällen von Kupfer, das zudem stark mit Eisen verunreinigt ist. Bei der Sedimentation werden sowohl die Abwässer der Entkupferung als auch die Abwässer, die aus dem Fällbade und von der ersten Wäsche der noch laugehaltigen Bobinen stammen, in gemeinsame Sedimentationsteiche geleitet, wobei darauf zu achten ist, daß das Alkali im Ueberschusse bleibt. Man muß infolgedessen eventl. noch Kalkwasser zufügen, um die sämtliche Säure zu neutralisieren und die Flüssigkeit alkalisch zu halten. Hierbei fällt das Kupfer als Kupferhydroxyd aus. Da die Fällung aber in der Kälte vor sich geht, erfolgt die Ausscheidung in stark kolloidaler Form, so daß, um ein endliches Absetzen des Kupferhydroxydes zu erreichen, Teiche von sehr großer Ausdehnung nötig wären. Man umgeht dies aber, indem man gewisse Stoffe, die ein Ausflocken bewirken, in stark verdünnten Lösungen von Zeit zu Zeit zusetzt. Die Kosten hierfür sind nur minimal. Die Sedimentationsteiche werden alle 14 Tage abgelassen, der Kupferhydroxydschlamm ebensolange an Ort und Stelle an der Luft getrocknet, in Säcke gefüllt und wenn nötig durch Abpressen oder Abschleudern von seiner weiteren Feuchtigkeit befreit. Alsdann wird er in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, und aus der heißen Lösung wird alsdann, wie oben beschrieben, basisches Kupfersulfat mit Hilfe von Ammoniak gefällt, dieses mit Natronlauge wieder in Kupferhydrooxyd übergeführt und zur Lösung der Baumwolle verwandt.

Wie bereits erwähnt, scheidet sich auch beim Fällen Kupfer in Form von Kupferhydroxydul aus, das, durch Filtrieren der Natronlauge des Fällbades erhalten, ebenfalls in Kupfersulfat übergeführt und im Betriebe wieder verbraucht wird.

Bei der Ammoniakwiedergewinnung kommen drei Phasen des Betriebes in Betracht. Zunächst wird Ammoniak, wie bereits erläutert, bei der Entlüftung der eben hergestellten Zelluloselösung gewonnen. Dieses Ammoniak ist nur sehr wenig mit Luft vermischt und kann deshalb sofort in Wasser aufgefangen werden. Jenes Ammoniak, welches in den doppelten Fällbädern sich löst, wird durch einfaches Erhitzen und unter Vakuumsetzen der Fällbadlauge gewonnen und in Wasser aufgefangen. Schwieriger gestaltet sich die Gewinnung des Ammoniakes, welches auf den Bobinen abdunstet und das sich in der Luft des Spinnsaales findet. Die Gewinnung aus dieser ist wegen der außerordentlichen Verdünnung kaum ökonomisch durchzuführen. Es herrschen hierbei ähnliche Verhältnisse, wie bei der Gewinnung von Aether und Alkohol aus der Luft in den Fabriken, die nach dem Trockenspinnverfahren Chardonnets arbeiten. Man sieht deshalb am besten von dieser Wiedergewinnung ab und beschränkt sich darauf, dafür zu sorgen, daß möglichst wenig Ammoniak in die Luft des Arbeitsraumes entweichen kann. Die neueren Spinnmaschinen sind derartig konstruiert, daß sich die Bobinen beim Wickelprozeß in einem fast vollständig geschlossenen Raume befinden und die nötigen Manipulationen von außen vorgenommen werden können, ohne die Spinnmaschine mehr als nötig zu öffnen. Die Spinnmaschine steht mit einem gut wirkenden Ventilator in Verbindung, wodurch die Abdunstung des Ammoniaks aus den Bobinen stark beschleunigt wird. Die abgesaugten Gase bestehen aus Luft, Wasserdampf und Ammoniak. Sie werden zu Absorptionstürmen geleitet, wo sie mit fein verteilter Schwefelsäure in innigste Berührung kommen. Als Endprodukt erhält man in diesen Anlagen eine gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat. Diese Lösung kann nun unter Zusatz von Kalk wieder zur Rückgewinnung von Ammoniak weiter verarbeitet werden. Eine solche Weiterverarbeitung empfiehlt sich aber nur für größere Fabriken und ist nur wenig rentabel, wenn verhältnismäßig geringe Mengen von Ammonsulfatlösungen in Betracht kommen, ganz abgesehen davon, daß sie auch bedeutend schwieriger ist, da man bei den enger dimensionierten Rohren sehr häufig mit Zusetzungen von Gips usw. zu kämpfen hat. Will man die Ammonsulfatlösungen nicht weiter auf Ammoniak verarbeiten, so verkauft man am besten die Lösungen, sofern nicht Frachtschwierigkeiten in Frage kommen. In diesem Falle muß man natürlich für Verdampf- und Kristallisationseinrichtungen Sorge tragen. Bei genügender Sorgfalt erhält man ein sehr reines Ammonsulfat, das gerne gekauft wird.

Zum Verspinnen der Viskose benutzte man früher durchgehends die Tophamsche Spinnmaschine. Topham brachte als erster eine wichtige Neuerung beim Bau seiner Spinnmaschine, deren Konstruktionen sich bisher eng an das von Chardonnet gegebene Vorbild gehalten hatten, an. So führte er die Titerpumpen ein, ordnete Filterbougies zur letzten Filtration an und zwirnte den Faden sofort nach seiner Bildung, so daß also der Faden sofort abgehaspelt werden konnte; seine Zwirnvorrichtung hat sich aber ebensowenig wie die von anderen Konstrukteuren erdachte Einrichtung bewährt. Das Zwirnen geschah derart, daß der Faden in eine kleine, sogenannte Zwirnzentrifuge von oben hereinfiel; diese Zentrifuge machte etwa 2000 Umdrehungen in der Minute. Der Faden wurde an die Wand geschleudert und stapelte sich dort in Form eines Hohlzylinders, eines sogenannten Kuchens auf. Die Kuchen wurden nachher, nachdem man sie zuvor längere Zeit in einem Feuchtraum zur Durchkoagulation aufbewahrt hatte, einfach vor eine Haspelmaschine gelegt und der Faden in Strangform gehaspelt; hierauf wurde er ausgewaschen und weiter verarbeitet. An und für sich war dieses Verfahren geradezu ideal, da man zunächst den Spinnlohn sparte, dann aber auch

den Faden viel besser auf einer Strangwaschmaschine auswaschen konnte. Leider waren die Zentrifugen sehr wenig widerstandsfähig und gaben zu sehr häufigen und kostspieligen Reparaturen Anlaß. Ferner war es immerhin schwierig, mit der Stärke der Zwirnung zu wechseln, da Spinndruck und Zentrifugengeschwindigkeit von einander abhängig waren. Stark zu zwirnende Fäden mußten auf jeden Fall nachgezwirnt werden, weil der Umdrehungsgeschwindigkeit der Zentrifuge praktische Grenzen gesetzt sind. Auch das Auswechseln der gefüllten Zentrifuge ließ sich schwer während des Ganges der Spinnmaschine bewerkstelligen. Der größte Uebelstand aber war der, daß der Prozentsatz an Abfall äußerst hoch war; denn sobald irgendein Kuchen etwas beschädigt wurde oder sich nicht regelrecht aufgerollt hatte, war der ganze Strang verloren. Die Vereinigung von Spinnen und Zwirnen in einem Arbeitsgang hat man auch durch drehbare Düsen zu erreichen versucht. Wenn es auch technisch bequem durchzuführen ist, den Düsen größere Umdrehungsgeschwindigkeiten zu geben, so bringt aber der Widerstand der Fällbadflüssigkeit größere Schwierigkeiten mit sich. Die Fäden reißen oft wie abgeschnitten an der Düse ab, die Zwirnung selbst wird sehr unregelmäßig.

Nach einem weiteren Verfahren wickelt man die frisch gesponnene Seide auf Bobinen mit sehr kleinem Durchmesser aus Pappe auf, deren Seide man sofort ohne Umspulung auf der Ringzwirnmaschine verzwirnt, alsdann haspelt und in Strangform wäscht und trocknet. Der Faden muß also noch in feuchter Form auf der Zwirnmaschine gezwirnt werden. Hierfür ist aber der feuchte, noch gequollene Faden verhältnismäßig zu schwach, da gerade beim Zwirnen auf Maschinen größere Beanspruchungen an die Elastizität und Zerreißfestigkeit des Fadens gestellt werden.

Trotz des großen Vorteils, den man durch gleichzeitiges Verzwirnen des frisch gesponnenen Fadens erzielt und der einerseits im Ersparen des tatsächlichen Arbeitslohns, anderseits in der Schonung der Seide durch verminderte manuelle Behandlung besteht, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, dieses Problem einwandsfrei zu lösen, da die bisherigen Konstruktionen in der Praxis sich nicht bewährt haben.

Die Titerpumpen Tophams, welche das Herstellen eines absolut gleichmäßig schweren Faden bewerkstelligen sollten, waren, wenn man die heutigen Konstruktionen damit vergleicht, noch sehr primitiv. So war für jede Düse eine Art Kolbenpumpe angeordnet, welche beim Füllen jedesmal zurückgedreht werden mußte. War der Inhalt herausgedrückt, was nach etwa zwei Stunden, je nach dem Titer, der gesponnen wurde, der Fall war, so mußte der ganze Spinnvorgang unterbrochen werden, alle Pumpen wurden zurückgedreht und von neuem Viskose hineingedrückt. Dies nahm etwa zwei Stunden in Anspruch. Ausserdem war es kaum zu vermeiden, daß Luft in die Pumpe eindrang, wodurch die frühere Entlüftung mehr oder weniger illusorisch wurde. Heute hat man natürlich kontinuierlich wirkende Pumpen zur Verfügung, die mehr oder weniger kompliziert konstruiert sind. Eine der einfachsten und infolgedessen wohl auch am sichersten wirkenden Pumpen ist die von der Maschinenfabrik Otto Schober, Berlin, Chausseestraße, konstruierte und in den Handel gebrachte Titerpumpe; fast dieselbe Titerpumpe hat übrigens die Firma Küttner in Pirna konstruiert und in Oesterreich zu Patent angemeldet.

Die Pumpe nach Schober arbeitet sehr regelmäßig und gibt ganz gleichmäßige Titres, wobei es belanglos ist, ob die Viskose mehr oder weniger dick ist. Ihr Prinzip beruht darauf, daß die Viskose von zwei gegeneinander sich drehenden Zahnrädern gleichsam geschöpft wird und in den Kammern die von den Wandungen der Zähne und der Kapsel, in der die Zahnräder eingebettet sind, weitertransportiert wird. Je schneller nun die Zahnräder sich drehen, um so mehr Viskose wird mitgeführt und durch das Filter und die Düse in das Fällbad gepreßt.

Zum letzten Filtrieren dienen die Filterkerzen oder Filterbougies. Sie haben ebenso wie die Titerpumpen auch Eingang in die Fabrikation von Kupferseide gefunden. Die Filterkerzen sind aus Kautschuk gefertigt; sie stehen derart mit den Pumpen in Verbindung, daß, wenn die Pumpen von den Kammrädern, welche auf einer gemeinsamen Welle sitzen, abgehoben werden, sie sich in die Höhe richten und zugleich die Düsen aus dem Fällbad heben. Welchen Zweck diese Einrichtung hat, ist wohl leicht erklärlich. Ein Verstopfen der Düse beim Unterbrechen des Spinnprozesses infolge der Einwirkung des Fällbades ist dadurch ausgeschlossen. Die Filterkerzen bewirken infolge ihrer großen Filterfläche eine ausgezeichnete Filtration. Eine solche ist auch insofern nötig, als beim Spinnen vermittelst Spinndüsen die ganze Düse bei Verstopfungen abgeschraubt werden muß. Bei Anwendung von Kapillaren braucht man dagegen den Faden nicht abzustellen, sondern nimmt einfach die verstopfte Einzelkapillare heraus, indem man den Druckgummi mit den Fingern solange zuquetscht, bis man eine neue Kapillare eingesetzt hat. Übrigens ist es bei Anwendung von Titerpumpen auch nicht so schlimm, wenn namentlich bei grösseren Titers eine oder mehrere Düsenöffnungen verstopft sind, da die Pumpe dann umsomehr Spinnmasse durch die anderen Öffnungen drückt, so daß im Titer selbst keine Änderung eintritt, sondern nur in der Anzahl der Einzelfädchen. Daß der Faden durch die gröberen Einzelfädchen härter wird, fällt nur bei ganz feinen Titres ins Gewicht. Leider müssen die Bougies recht sorgsam behandelt werden, da beim Fallenlassen derselben beispielsweise die inneren Kerzen gerne entwei brechen.

Als Spinndüsen benutzt man in der Regel solche aus Platin mit relativ weiten Öffnungen, da der Faden bei seiner Bildung sehr gelatinös und auch infolge seines Schwefelgehaltes verhältnismäßig dick ist und erst beim Trocknen stark einschrumpft. Leider verteuern die Platindüsen die Kosten der Spinnmaschine ganz bedeutend. Denn wenn auch die Wandungen der Platindüsen, die man natürlich so klein wie möglich wählt, nur 0,3 mm dick zu sein brauchen, so fallen die Kosten für hunderte von Düsen doch sehr ins Gewicht. Auch muß ihre Anwendung sehr scharf kontrolliert werden, da sie von unredlichen Arbeitern mit Vorliebe gestohlen werden. Düsen aus anderem Metalle haben sich nach meinen Erfahrungen nur wenig bewährt, da auf die Dauer die heiße Schwefelsäure fast alle Metalle angreift. Außerdem haben die Platindüsen den Vorteil, daß sie sich mit leichter Mühe durch Ausglühen reinigen lassen, während beispielsweise Glasdüsen mühsam durch Kochen in Königswasser gereinigt werden. Zudem springen Glasdüsen in dem heißen, Schwefelsäure enthaltenden Fällbade sehr leicht.

Bei der Herstellung von Viskoseseide geht man im Gegensatz zu den übrigen Verfahren von reinem Zellstoff aus. Während die Baumwollzellulose etwa 0,80—1,60 Mk. per Kilo kostet, zahlt man für Zellstoffpappe 0,22—0,28 Mk. Letztere ist also viel billiger als die Baumwollzellulose.

(Schluß folgt.)



Verfahren zur Herstellung von Dextrin.

(Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oelker-Berlin.)

Im Anschluß an die Arbeit von Dr. Kausch über „Klebestoffe und Bindemittel" (vgl. 3. Jg. Nr. 4, 5, 6 und 7) soll im folgenden in derselben Weise ein Ueberblick über die seit etwa 1880 im In- und Auslande patentierten Verfahren zur Erzeugung von Dextrin und Dextrinpräparaten gegeben werden. Wie aus dieser Zusammenstellung zu ersehen ist, beruhen die Verfahren zur Herstellung von Dextrin bis auf wenige auf dem gleichen Prinzip, nämlich auf der Behandlung von Stärke oder stärkehaltigen Stoffen mit Säuren und sich daran anschließender Erwärmung, so daß sie sich im wesentlichen nur durch die Art der Ausführung dieser Behandlung unterscheiden. Der Vollständigkeit halber sind hier auch die wenigen patentierten Verfahren, welche die Befeuchtung von Dextrin betreffen, mit aufgenommen worden. Ueber die mit der Dextrindarstellung in naher Beziehung stehenden Verfahren zur Erzeugung löslicher Stärke wird Verfasser in einer späteren Arbeit berichten.

Um Stärkemehl auf kaltem und trockenem Wege behufs Umwandlung in Dextrin mit Säuren vorzubereiten, bringt Theodor Blumenthal vollkommen trockenes Stärkemehl in ein Holzgefäß, in dem es mittels eines Rührwerkes möglichst gleichmäßig verteilt wird und läßt dann kalte Säure mittels eines Dampf- oder Luftstrahlgebläses in Form eines feinen Nebels in das Gefäß einströmen. Das so behandelte Stärkemehl kann sofort durch Erhitzen in einem Röstapparat in Dextrin umgewandelt werden, ohne daß es vorher einer Trocknung bedarf. (D. R. P. 11120 vom 27. 2. 1880.)

In ganz ähnlicher Weise wie Th. Blumenthal (D. R. P. 11120) erzeugt die „Calico Printers Association" in Manchester Dextrin aus gewöhnlicher Handelsstärke, indem sie letztere zunächst vollständig trocknet und sie dann in einer rotierenden von außen erhitzten Trommel mit einer geeigneten Säure in fein verteilter Form (Gas-, Dampf- oder Staubform) behandelt. (Brit. Patent 19499 v. J. 1903.)

Auf dem gleichen Prinzip beruht auch ein von Arthur Fielding in Salford (Engl.) erfundenes Verfahren, welches darin besteht, daß man gewöhnliche Handelsstärke in einer mit Wurfblechen o. dgl. ausgestatteten rotierenden Trommel gleichzeitig mit Säure- und Wasserdämpfen behandelt, welche durch die hohle Achse der Trommel in diese eingeleitet werden. (Brit. Patent 20488 v. J. 1906.)

Zur Herstellung eines gleichmäßig durchgebrannten Dextrins verwendet ferner Theodor Blumenthal in Denkwitz bei Klopschen in Dextrin-Röstapparaten eine Röstplatte aus polierbarem natürlichen oder künstlichen Gestein, insbesondere aus Marmor oder Granit, auf welcher schief gestellte Scharen und in Verbindung mit diesen konische Zerkleinerungswalzen rotieren. (D. R. P. 10593 vom 27. II. 1880.)

Ein sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser leicht lösliches Dextrin erhält Dr. Albert Henri Jacques Bergé in Brüssel in der Weise, daß er die lufttrockne Stärke oder stärkehaltige Substanz (Kartoffel-, Getreidemehl u. dgl.) im Autoclaven mit schwefeliger Säure in Gasform imprägniert und auf eine zwischen 120 und 190° C. liegende Temperatur unter einem Druck erhitzt, der durch Einpumpen von schwefliger Säure oder einem anderen geeigneten Gas um mehrere Atmosphären gesteigert werden kann. (D. R. P. 55868 vom 27. April 1890.)

Nach einem anderen der Firma Carl Pieper in Berlin geschützten Verfahren sollen ferner helle Leiogomme und helle geruch- und nicht widerlich schmeckende Dextrine erhalten werden, wenn man auf die gereinigten, in üblicher Weise vorbehandelten bezw. mit Säure versetzten und getrockneten Stärkesorten während des Röstens einen trockenen oder feuchten Ozon- oder Ozonluftstrom einwirken läßt. (D. R. P. 79326 vom 2. Mai 1894.)

Nach einer Erfindung von August Schuhmann in Düttlenheim b. Straßburg i. E. soll ein geruch- und geschmackloses, säure- und zellulosefreies Dextrin erhalten werden, wenn man 100 T. Stärke, welche vorher in der Kälte mit etwa 1 Proz. Säure (Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure) aufgeschlossen und dann wieder entsäuert worden ist, in etwa 400—500 T. Wasser, dem etwa ein halber T. einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure zugesetzt ist, unter einem Drucke von 4 Atm. so lange kocht, bis sich Spuren von Glycose zeigen, dann die Masse filtriert und ev. zur Trockne eindampft. (D. R. P. 43772 vom 8. April 1887.)

Die Firma H. Th. Böhme, A.-G. in Chemnitz stellt ein nicht hygroskopisches Dextrin in ununterbrochenem Betriebe dadurch her, daß sie lufttrockene Stärke mit der für die Dextrinierung erforderlichen, möglichst konzentrierten Säure aufs innigste mischt und die so angesäuerte Stärke in kleinen Mengen mit verhältnismäßig größeren, in Bewegung befindlichen Dextrinmengen bei den für die Dextrinierung erforderlichen Temperaturen zusammenbringt und das fertige Dextrin nach Maßgabe dieser Zuführung dauernd abführt. (D. R. P. 252827 Kl. 89k vom 26. 8. 1909 und brit. Pat. 7032/10.)

Auf der Beobachtung, daß nicht nur getrocknete Stärke, sondern auch solche, welche noch einen bedeutenden Prozentsatz Wasser enthält, in Dextrin verwandelt werden kann, wenn man für eine möglichst vollkommene Mischung der Stärke mit der erforderlichen Säure sorgt, beruht ein Verfahren von Heinrich Wulkan in Ofenpest. Es besteht darin, daß man die erforderliche Säure zunächst nur mit einem kleinen Teile der Stärke und diesen Teil dann mit der übrigen in Bewegung befindlichen Menge Stärke vermischt, die Mischung mittels Dampf erhitzt und das fertige Dextrin kontinuierlich in dem Maße abführt, in welchem die angesäuerte Stärkemenge zugeführt wird. (Amerikan. Patent 993011 vom 23. V. 1911.)

Die vollständige Umwandlung von Stärke bezw. stärkehaltigem Material mit Hilfe von Säuren bewirkt Charles Hervey in Salford (Engl.) in sehr kurzer Zeit dadurch, daß er das mit Säure gemischte Gut in geschlossenen Behältern erhitzt, welche so eng sind, daß die von außen zugeführte Hitze das Material sofort vollständig und gleichmäßig durchdringt. (Brit. Patent 16284 v. J. 1911.)

In fast derselben Weise will auch Joseph Verity in Urmston (Engl.) Dextrin in kürzester Zeit erzeugen, indem er mit Säuren in bekannter Weise vorbehandelte und in flachen geschlossenen Behältern untergebrachte Stärke o. dgl. 12 Stunden im Dampf- oder Wasserbade auf Temperaturen von 212 bis 250° F. erhitzt. (Brit. Patent 16666 v. J. 1910 und Amerikan. Pat. 1016803.)

Von A. Fielding in Salford (Engl.) wird vorgeschlagen, die Stärke zwecks Ueberführung in Dextrin zunächst praktisch wasserfrei zu machen und sie erst dann mit den die Umwandlung bewirkenden Agentien bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (etwa 160° F.) zu behandeln. (Brit. Patent 22455 v. J. 1909.)

Ein rein weißes Dextrin in Form einer weichen salbenartigen Paste wird ferner von Ch. M. Higgins in New-York durch Digerieren von Kornstärke o. dgl. mit angesäuertem Wasser, Neutralisieren nach der vollkommenen Verflüssigung mit Alkali und darauf folgendes Abkühlen der Lösung hergestellt. (Brit. Patent 1885 v. J. 1900.)

Aus Torf, Flechten oder Moos u. dgl. wird ferner nach einer Erfindung von Georges Reynaud in Paris Dextrin (Achroodextrin) dadurch gewonnen, daß man die betreffenden Stoffe mit ihrem zweifachen Gewicht Wassers, das ev. etwas angesäuert wird, in einem Autoklaven $2^1/_2$ Stunden auf eine Temperatur von 160—220° C. erhitzt. (Brit. Patent 17506 v. J. 1902 und Amerikan. Patent 755390.) (Vgl. auch Oesterr. Patent 20897 vom 1. 2. 05.)

Nach einer anderen Vorschrift von Georges Reynaud soll Torf zwecks Gewinnung von Dextrin (Achroodextrin) für den Fall, daß dieser bereits eine saure Reaktion zeigt, mit der drei- bis fünffachen Menge Wasser vermischt und dann entsprechend der Stärke des Säuregrades bei niedriger Temperatur für $^1/_2$ Stunde auf 110—150° C. erhitzt werden. (Brit. Patent 4792 v. J. 1904; vergl. auch Amerikan. Patent 755390.) (Französ. Patent 340719.)

Wie ferner Julius Kantorowicz in Breslau gefunden hat, erhält man durch Vermischen von Dextrin oder löslicher Stärke mit Alkohol, Azeton, Methylalkohol o. dgl., Behandlung dieser Mischung mit kaustischen Alkalien, Neutralisierung mittels einer Säure (Essigsäure), Abfiltrieren und Trocknen des dabei erhaltenen Niederschlages neue Produkte, welche die wertvolle Eigenschaft haben mit kaltem Wasser aufzuquellen. (Brit. Patent 5574 vom J. 1904.)

Charles Hervey in Salford (Engl.) bedient sich der Elektrizität zur Umwandlung stärkehaltiger Materialien in Dextrin u. dgl., indem er erstere zunächst mit einer Salz- und Säurelösung anfeuchtet und dann einen elektrischen Strom durch die Mischung hindurchleitet. (Brit. Patent 20484 v. J. 1908.)

Ein Verfahren zur Ansäuerung des Stärkemehles zwecks Erzeugung von löslicher Stärke und Dextrinen ist Gegenstand einer Erfindung von H. Wulkan und Richard Neumann in Ofenpest. Es besteht darin, daß die ganze zur Dextrinierung bestimmte Säuremenge in konzentrierter Form mit solchen Teilmengen des zu dextrinierenden Stärkemehles innig vermischt wird, daß ein noch pulverförmiges Mischgut entsteht, worauf dieses Pulver mit der Restmenge des Stärkemehles vermengt wird. (Oesterr. Patent 44009 vom 1. 7. 09.)

Karl Brohme in Berge (Hannover) erzeugt ferner Dextrin in fortlaufendem Arbeitsgange in der Weise, daß er das Stärkemehl in kaltem Zustande und ohne Zutritt von Luft der Einwirkung von Säuredämpfen, zweckmäßig Salzsäuredämpfen aussetzt und das so erhaltene Produkt dann trocknet. (Oesterr. Patent 41551 vom 1. 9. 09.)

Nach einem Vorschlage von Victor G. Bloede in Catonsville (V. St. A.) soll Dextrin gewonnen werden, wenn man Stärke mit solchen Salzen (Chlorcalcium, Chlormagnesium) vermischt, welche sich bei den Temperaturen, die gewöhnlich bei Erzeugung von Dextrin aus angesäuerter Stärke angewendet werden, unter Freiwerden von Säuren zersetzen, und dieses Stärke-Salzgemisch dann auf jene Temperaturen erhitzt. (Amerikan. Patent 536260.)

Zur Befeuchtung von pulverförmigem Dextrin dient ein Verfahren, welches sich die Firma W. H. Uhland G. m. b. H. in Leipzig-Gohlis hat schützen lassen und welches darin besteht, daß das Dextrin in einem vertikal gestellten Schacht in Form eines dünnen zick-zackförmigen Bandes der Einwirkung von feuchter Luft im Gegenstrom unterworfen wird. (D. R. P. 174624 vom 22. Juli 1905. Brit. Patens 16535 v. J. 1906. Oesterr. Patent 29068 vom 1. 2. 07.)

Zu dem gleichen Zweck leiten Göhring u. Hebenstreit in Dresden-A. über oder durch in Bewegung befindliches Dextrin einen Luftstrom, der bei einer die Temperatur des zu behandelnden Gutes

übersteigenden Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist und kühlen das Produkt dann mit kalter feuchter Luft ab. (D. R. P. 176931 v. 8. III. 1906.)

Nach einem ähnlichen von der Firma W. H. Uhland in Leipzig-Gohlis erfundenen Verfahren wird eine ununterbrochene Befeuchtung des Dextrins mittels mit Feuchtigkeit gesättigter Luft dadurch ermöglicht, daß während der Durchleitung der letzteren durch das in Bewegung befindliche Gut dieses durch indirekte Kühlung auf niedriger Temperatur erhalten wird. (D. R. P. 210762 vom 1. Oktober 1908.)

Dieselbe Firma hat sich ferner einen Apparat zur abwechselnden Befeuchtung und Kühlung von Dextrin schützen lassen, bei dem voneinander getrennte Befeuchter und Kühler vorhanden sind, welche durch geeignete Transportmittel so miteinander verbunden sind, daß das Dextrin die Apparate im kontinuierlichem Strome so lange durchläuft, bis genügende Feuchtigkeitsaufnahme erzielt ist. (D. R. P. 246908 vom 12. März 1911.)

Neue Anwendungsgebiete des Cellons.

Zu diesem in Nr. 8 dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatze erhalten wir von der Firma L'Emaillite, Leduc, Heitz & Cie. in Levallois-Perret folgende Mitteilung:

Wir ersuchen Sie, folgende kleine Ungenauigkeiten in Ihrem w. Artikel: „Neue Anwendungsgebiete des Cellons" gefälligst rektifizieren zu wollen.

Die Behandlung von Flugzeugflächen mit Hilfe von Celluloseazetatlacken — und Cellonlacke sind ja nur Celluloseazetatlacke — ist uns in allen Kulturstaaten teilweise seit 1910 patentiert. Vgl. engl. Pat. 6978 sowie D. R. P. A. 32835, die im Februar l. J. ausgelegt wurde (vgl. Kunststoffe, 1. März 1913, S. 100) etc. Dies wurde ja auch seinerzeit in der Fachzeitschrift „Flugsport" 1912, S. 323, Heft Nr. 8 unter dem Titel „Herstellung neuer Flugzeugstoffe" sowie in dem „Jahrbuch für Luftfahrt" 1911, S. 81 erörtert. Ja sogar die in dem Artikel von Dr. Rost angeführten Zahlen über Rißfestigkeitsvermehrung entstammen einer offiziellen Prüfung, die am 12. Juni 1911 für uns von dem Pariser „Conservatoire des Arts et Métiers" einer Institution, die der physikalischen Reichsanstalt identisch ist) ausgeführt wurde. Eine Photographie des offiziellen Prüfungsscheines finden Sie beiliegend.

Wir finden uns zu dieser Rektifikation bemüßigt, da es öfters von derselben Seite her versucht wird, uns das Gebiet des Celluloseazetats in der Aviatik streitig zu machen.

Wir möchten noch den Irrtum aufklären, der in dem Artikel über den Namen „Cellon-Emaillit" herrscht. Wir benützen hierzu die ureigenen Worte des „Cellon-Laboratoriums", wie sie in einer Zeitschrift im Jahre 1912 veröffentlicht wurden:

„Zur Verwendung der naturgemäß viel umfangreicheren in Frankreich gesammelten Erfahrungen mit dem neuen Imprägnierungsmittel „Emaillit" und zur gemeinschaftlichen Ausnutzung der seitens der französischen Firma und der unsrigen (Cellon-Laboratorium) auf diesem Gebiete angemeldeten Spezialpatente wurde die Bearbeitung des neuen, anscheinend für die Flugzeugtechnik nicht unwichtigen Gebietes der von Fachleuten der Flugtechnik geleiteten Firma Dr. Quittner & Co. in Berlin übertragen und die Doppelbezeichnung Cellon-Emaillit für die Cellon- resp. Emaillit-Lacke adoptiert."

Referate.

C. Harries: „Ueber die Hydrohalogenide der künstlichen und natürlichen Kautschukarten und die daraus regenerierbaren kautschukähnlichen Stoffe." (Ber. d. Dtsch. chem. Ges., 46. Jahrg. Nr. 4, S. 733 ff.). Der natürliche Kautschuk bildet Körper $C_{10} H_{18} Cl_2$, $C_{10} H_{18} Br_2$ und $C_{10} H_{18} J_2$. Ganz analog verhalten sich die Guttapercha und auch die künstlichen Kautschukarten, wie normaler Isopren-Kautschuk (Dimethyl-butadien)-Kautschuk und Natrium-Isopren-Kautschuk. Während der natürliche Kautschuk genau 2 Moleküle Jodwasserstoff fixiert und auch nach dem Umfällen beibehält, verliert das Dihydrojodid des künstlichen schon beim einmaligen Umfällen 1 Molekül Jodwasserstoff und liefert einen im übrigen sehr ähnlichen Körper der Formel $C_{10} H_{17} J$. Beim Erhitzen der Hydrohalogenide der Kautschukarten mit organischen Basen erhält man nur schwierig halogenfreie Verbindungen. Dagegen erhält man sie leicht, wenn die Hydrohalogenide im Rohr mit Pyridin, Piperidin oder ähnlichen Substanzen eingeschlossen und auf ca 125—145° erhitzt werden. Das Regenerat aus den Hydrohalogeniden ist aber nicht mehr identisch mit dem natürlichen Kautschuk; es besitzt vielmehr große Aehnlichkeit mit dem Natrium-Kautschuk. Das Regenerat läßt sich schwer ozonisieren. Beim Ozonid des Regenerates aus künstlichem Isopren-Kautschuk tritt bei Spaltung mit Wasser kein Lävulinaldehyd auf. Die beiden Regenerate aus natürlichem und künstlichem Isoprenkautschuk sind keinesfalls identisch. Bei der Zersetzung des Hydrohalogenkautschuks mit Alkalihydrat oder Natriumamid erhält man ebenfalls einen halogenfreien Kautschuk, der als verschieden von dem ersteren angesprochen werden muß. Zersetzt man die Hydrohalogen-Guttapercha in analoger Weise, dann bildet sich eine Verbindung von kautschukähnlichen Eigenschaften, womit die Möglichkeit einer Ueberführung der Guttapercha in Kautschuk festgestellt ist. Wahrscheinlich tritt durch die Abspaltung des Kohlenwasserstoffes eine Verschiebung der Doppelbindung ein. Für die schwer ozonisierbaren Kautschuk-Arten könnte man das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen in Betracht ziehen. Alle Beobachtungen von Harries weisen auf besondere dem kolloiden Kautschuk innewohnende Kräfte hin, denen man bei den Kristalloiden nicht begegnet. Harries nennt sie „Kolloid-Nebenvalenzen". R. Ditmar.

E. Stern: Ueber die Vulkanisation des Kautschuks. (Gummizeitung **27**, S. 623—626, 1913).

Hinsichtlich des Vulkanisationsvorganges des Kautschuks bestehen zurzeit 2 Anschauungen. Die eine betrachtet die Vulkanisation als eine chemische Reaktion, für deren Verlauf die Gesetze der chemischen Reaktionskinetik maßgebend sind, während die andere Auffassung in der Vulkanisation wesentlich einen durch die kolloide Natur des Systems Kautschuk-Schwefel bestimmten Adsorptionsvorgang, also einen physikalisch-chemischen Prozeß erblickt. Es ist klar, daß, selbst wenn die erste Auffassung zu Recht besteht, die Erfahrungen der chemischen Reaktionskinetik nicht ohne weiteres auf die technische Kautschukvulkanisation zu übertragen sind, weil die Vulkanisation ein in einem kolloiden System verlaufender Vorgang ist, während die Ableitungen der chemischen Kinetik zunächst nur für verdünnte homogene Lösungen streng gelten. Nach Ansicht des Verfassers wird man kaum ohne die Annahme kolloidchemischer Vorstellungen auskommen, weil die Vulkanisation ein Vorgang ist, der sich in einem Kolloid vollzieht. Zu diesen Fragen sind in letzter Zeit wieder eine Reihe experimenteller Beiträge geliefert worden. D. Spence und J. H. Scott (Kolloidzeitschr. VIII, S. 304, 1911) untersuchten den Extraktionsvorgang des sogenannten freien Schwefels durch Azeton. Es stellte sich heraus, daß die Extraktionskurve die typische Form der Adsorptionskurve hat. Hieraus wurde geschlossen, daß der freie Schwefel im Kautschuk adsorbiert ist. Diese Folgerungen wurden von H. Loewen (Z. f. angew. Chem. **25**, S. 1610) einer Kritik unterzogen und auch E. Stern ist der Ansicht, daß Spence und Scott erst beweisen müssen, daß die Gleichgewichte Kautschuk-Schwefel zu Azeton identisch sind mit den von der entgegengesetzten Seite erhaltenen Gleichgewichten. Die Frage des Einflusses der Temperatur auf die Vulkanisation, die von D. Spence in einer weiteren Anleitung (Kolloidzeitschr. **10**, S. 299, 1912) behandelt wurde, läßt sich nach Ansicht des Verfassers nur klarstellen, wenn die Vulkanisation in Lösung untersucht wird. Die Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten dieser Methode sind vergleichsweise gering, wenn man berücksichtigt, welche Unsicherheiten und Verwicklungen durch den Uebergang zu den Verhältnissen der Praxis hineingetragen werden. Hat man aber den Vulkanisationsvorgang in Lösung einmal gründlich studiert, so besteht die Möglichkeit, die gewonnenen Resultate auf die Verhältnisse der Praxis auszudehnen und man kann feststellen, welchen Einfluß das kolloidale Reaktionsmedium an Stelle der homogenen (oder mikroheterogenen) Lösung auf die Vorgänge bei der Vulkanisation hat.

Cl. Beadle und H. Stevens: Die unlöslichen Bestandteile von Ceara- und Rambong-Kautschuk. (Kolloidzeitschrift **12**, S. 46—48, 1913.)

Je eine Probe Ceara (Manihot-)Kautschuk, mit verhältnismäßig hohem Stickstoffgehalt, und Rambong-(Ficus elastica)Kautschuk, mit sehr geringem Stickstoffgehalt, wurden in Benzin gequollen, daß eine obere klare und eine untere opake Lösung entstand, welch letztere die unlöslichen Anteile enthielt. So wurden drei Ausgangsmaterialien gewonnen: 1. Kautschuk in Benzin gequollen und durch freiwilliges Abdunstenlassen ohne Isolierung der Konstituenten wiedergewonnen. 2. Unlöslicher dunkler Teil einer Benzinlösung, enthaltend die unlöslichen Anteile. 3. Kautschuk aus der oberen klaren, von den unlöslichen Teilen befreiten Lösung. Diese Materialien wurden analysiert, mit 7% Schwefel gemischt und vulkanisiert. Die Vulkanisationsprodukte wurden dann einer mechanischen Prüfung unterzogen. Auch hier zeigte es sich wie in der früheren Arbeit, daß durch das Entfernen der stickstoffhaltigen Anteile die Vulkanisationsfähigkeit der Kautschuke herabgesetzt wird, so daß diese Proben stark untervulkanisiert blieben, während die ursprünglichen, nicht behandelten Kautschuke unter gleichen Bedingungen normal oder gar übervulkanisiert waren. Demnach ist es auch hiernach wahrscheinlich, daß die unlöslichen Anteile des Kautschuks die Rolle eines Schwefelüberträgers spielen und somit für die Vulkanisation von wesentlicher Bedeutung sind.

R. Ditmar: Die Kautschukchemie im Jahre 1912. (Kolloidzeitschrift **12**, S. 49 u. f., 1913.)

Kritischer Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1912.

A. v. Rossem: Ueber das Leimigwerden des Kautschuks. (Kolloidzeitschrift **12**, S. 78—83, 1913.)

In einer Arbeit über das Leimigwerden des Kautschuks hatte K. Gorter diese Erscheinung mit der Zinnpest verglichen und folgende Ansicht geäußert: Der gesunde, nicht leimige Kautschuk ist als die metastabile, der leimige als die stabile Form anzusehen, wonach sich dann das Leimigwerden als Uebergang von metastabil in



stabil darstellt. Um diese Ansicht nachzuprüfen, wurden vom Verfasser folgende Versuche angestellt: An ungefähr einprozentigen Hevea-Kautschuklösungen wurden nach verschiedener Behandlung Viskositätsmessungen mittels des Ostwaldschen Viskosimeters angestellt. Diese wurden in einem Thermostaten, der mit Hilfe eines Rührwerks fortwährend auf 25° C gehalten wurde, vorgenommen. Die Kautschuklösung, deren ursprüngliche Ausflußdauer 506 Sekunden betrug, wurde fünf Stunden mit einer Bogenlampe beleuchtet; die Viskosität nach dieser Behandlung betrug 434 Sekunden. Die beleuchtete Lösung wurde dann in zwei Teile geteilt (A und B) und Teil A im diffusen Tageslicht, Teil B dagegen im Dunkeln aufbewahrt. Von beiden Lösungen wurden die Abflußdauern in regelmäßigen Zwischenpausen beobachtet. Die ursprüngliche Lösung geht, im Dunkeln aufbewahrt, nur äußerst wenig zurück, und zwar betrug die Ausflußdauer nach 30×24 Stunden 480 Sekunden. Lösung A geht fortwährend zurück, und zwar betrug die Ausflußdauer nach der gleichen Zeit 119 Sekunden. Lösung B, im Dunkeln aufbewahrt, geht nur äußerst wenig zurück und stimmt hierin mit der ursprünglichen Lösung überein. Hierdurch wird die Auffassung widerlegt, als würde eine dem Licht ausgesetzt gewesene Kautschuklösung im Dunkeln infolge der Nachwirkung der Beleuchtung regelmäßig zurückgehen. Ferner wurde eine ungefähr einprozentige benzolische Lösung von Hevea-Kautschuk mit einer Ausflußgeschwindigkeit von 560 Sekunden 6¾ Stunden mit einer Uviollampe beleuchtet; ein Teil dieser Lösung befand sich in einer Quarzröhre, ein anderer in einer Glasflasche. Die Ausflußgeschwindigkeit nach der Beleuchtung betrug bei der Kautschuklösung in Glas 412 Sekunden, während diejenige der Lösung in Quarz auf 56 Sekunden herabgegangen war. Diese Lösungen wurden dann wieder geteilt und im diffusen Licht und im Dunkeln aufbewahrt. Außerdem wurden Teile dieser Lösungen mit ursprünglicher Lösung gemischt und die Ausflußgeschwindigkeiten dieser Mischungen ermittelt. Auch hier wurden die gleichen Resultate erzielt wie bei den bereits beschriebenen Versuchen. Alle im Dunkeln aufbewahrten Lösungen hatten ihre Ausflußgeschwindigkeiten nicht verändert, während sie bei den im diffusen Licht aufbewahrten Lösungen stark zurückgegangen waren. Die Versuche des Verfassers lassen sich also mit der von K. Gorter aufgestellten Theorie nicht in Einklang bringen.

J. G. Fol: Viskositätsbestimmung von Kautschuklösungen. (Kolloidzeitschrift **12**, S. 131—147.)

Auf Grund seiner umfangreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand kommt der Verfasser zu folgenden Schlüssen: 1. Die Versuchsergebnisse der relativen Viskositätsbestimmung sind abhängig von der benutzten Viskosimeterart, ja sogar von den Dimensionen der angewandten Art. 2. Es ist empfehlenswert, bei Benutzung des Ostwaldschen Kapillarviskosimeters für Viskositätsbestimmungen von Kautschuklösungen den Durchmesser der Kapillare nicht zu eng zu nehmen. 3. Die Viskosität wird durch starkes Schütteln bei der Herstellung der Lösung sehr beeinflußt, vermutlich durch die in Suspension geratenen fein verteilten unlöslichen Bestandteile, die sich nicht durch Glaswolle abfiltrieren lassen. 4. Es tritt ein bemerkenswerter Unterschied zutage in der relativen Viskosität solcher Lösungen, die in gleichen Konzentrationen durch vollkommenes oder unvollkommenes Lösen des Kautschuks hergestellt werden. 5. Die Zeit, die zwischen der Herstellung der Lösung und der Viskositätsbestimmung verläuft, beeinflußt die gefundenen Viskositätswerte. 6. Es gibt Kautschuksorten, bei denen wohl die absolute Viskosität der Lösung, aber nicht die relative Viskosität mit der Temperatur abnimmt, jedoch lassen die bisherigen Untersuchungen nicht erkennen, ob diese Tatsache allgemeine Gültigkeit hat. 7. Bei konzentrierten Lösungen nehmen die Ausflußzeiten bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Beobachtungen im Anfang ab. Der größte Unterschied besteht zwischen der ersten und zweiten Beobachtung. 8. Die Abnahme der Viskosität mit der Zeit ist bei konzentrierten Kautschuklösungen stärker als bei verdünnten. Auf Grund dieser Erfahrungen lassen sich für Viskositätsmessungen folgende Vorschriften aufstellen: Eine Durchschnittsprobe des Kautschuks wird mit der Schere in kleine Stücke geschnitten, vollkommen getrocknet und hiervon 1,00, 0,500 und 0,250 g abgewogen und in Flaschen aus braunem Glas gebracht. Nun werden 100 ccm chemisch reines Benzol hinzugefügt. Der Inhalt der Flasche wird jeden Tag zweimal sehr vorsichtig mit der Hand geschüttelt. Nach drei Tagen werden die Lösungen über Glaswolle filtriert. Man läßt nun die klare Lösung noch einen Tag stehen. Die für die Viskositätsmessung erforderlichen Lösungen werden dann im Dunkeln gemacht und ihre Konzentration durch Verdunsten von 25 ccm Lösung in einer Porzellanschale ermittelt. Jetzt, also nach vier Tagen, wird die Viskosität im Ostwaldschen Kapillarviskosimeter, das Normaldimensionen hat, bei 30° C bestimmt. Die Ausflußzeit wird aus dem Durchschnittswert von drei aufeinanderfolgenden Beobachtungen berechnet und der in dieser Weise gefundene Wert auf Viskosität umgerechnet; dies wird für jede der drei Lösungen ausgeführt. Mittels dieser Zahlen wird die Viskositätskurve gezeichnet mit einer Normalskala (1 cm auf der x-Achse = 2 Viskositätseinheiten und 1 cm auf der y-Achse = 0,1 %ige Konzentration). Die Vergleichsgröße zwischen den verschiedenen Kautschuksorten ist die Fläche, die zwischen den Koordinaten, der Viskositätskurve und der Ordinate bei einprozentiger Konzentration liegt. Die Zahl, die die Größe dieser Fläche in Quadratzentimetern angibt, wird Viskositätszahl genannt.

P. Goldberg: Die Bestimmung des Kautschukgehaltes in Kautschukwaren unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmungen des Verbandes Deutscher Elektrotechniker für Normalgummidrähte. (Chemiker-Ztg. **37**, S. 85—86. 1913.)

Da die direkte Bestimmung des Kautschuks in vulkanisierten Gummiwaren noch nicht genügend weit fortgeschritten ist und die bekannten Methoden nur angenäherte Resultate liefern, so hat der Verband Deutscher Elektrotechniker für die Bestimmung des Kautschukgehalts in gummiisolierten Drähten der indirekten Methode, das heißt der Ermittlung der Füllstoffe und der Berechnung des Kautschukgehalts aus der Differenz, den Vorzug gegeben. Da das vom Verband festgesetzte Verfahren kompliziert und langwierig ist und ihm außerdem gewisse Fehlermöglichkeiten anhaften, so wurde vom Verfasser versucht, durch direkte Veraschung des Materials die Menge der anorganischen Beimengungen zu bestimmen. Bei der Veraschung treten aber chemische Veränderungen der Füllmaterialien ein, die teils von der hohen Glühtemperatur, teils infolge der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs und der reduzierenden Wirkung des abgeschiedenen Kohlenstoffs verursacht werden. Diese wesentlichen chemischen Veränderungen lassen sich leicht verhindern, wenn man die Veraschung des Kautschukmaterials entweder im Vakuum oder besser im indifferenten Gasstrom vornimmt. Auf dieser Grundlage arbeitete der Verfasser folgendes Verfahren aus: 1 g des mit Azeton extrahierten und bei 50—60° C getrockneten Kautschukmaterials wird in einem tarierten Porzellanschiffchen abgewogen und das Schiffchen in ein an beiden Enden offenes etwa 50 cm langes Glasrohr gebracht. In das eine Ende des Rohres, das mit einem Stickstoffbehälter verbunden ist, wird getrockneter Stickstoff eingeleitet. Sobald die Luft aus der Röhre vollständig verschwunden ist, wird das Schiffchen im Rohr mit kleiner Flamme erhitzt. Die hierbei entstehenden Dämpfe werden mit einer am anderen Rohrende verbundenen Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen gewogen. Die Ausführung dieses Verfahrens erfordert 20 Minuten. Während die Methode zur Kautschukbestimmung in Normalgummiadern ohne Einschränkung Gültigkeit hat, ist es ohne weiteres nicht anwendbar, wenn die Mischungen leicht Kohlensäure abgebende Karbonate oder leichtzersetzliche Sulfide enthalten.

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Zur direkten Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Zeitschr. f. anorg. Chem. **81**, S. 70—82. 1913.)

Die Verfasser setzten ihre Studien über die Bromierung des Kautschuks fort und versuchten einen der Fehler, die der Tetrabromidmethode anhaften, die Ueberbromierung zu vermeiden. Bei der Bromierung des Kautschuks mittels Brom werden nämlich unter gewöhnlichen Verhältnissen Produkte erhalten, die einen höheren Bromgehalt zeigen, als dem durch Addition von vier Atomen Brom zu erwartenden Tetrabromid zukommt, da gleichzeitig mit der Addition eine Substitution von Wasserstoffatomen des Kautschukmoleküls durch Brom unter Bromwasserstoffentwicklung verläuft. Bei den Versuchen wurden zunächst abgemessene Mengen einer und derselben Chloroform-Kautschuklösung mit einem konstanten Bromüberschuß bei Zimmerwärme versetzt, verschieden lange Zeiten stehen gelassen und die Zusammensetzung der erhaltenen Bromprodukte ermittelt. Es ergab sich, daß im allgemeinen der Bromgehalt des entstandenen Bromids mit der Dauer der Bromeinwirkung ansteigt und daß unter den gewählten Bedingungen bereits nach wenigen Stunden zum Teil merkliche Ueberbromierung stattgefunden hatte. Jedoch besteht keine eindeutige Beziehung zwischen Zeitdauer der Einwirkung und Grad der Ueberbromierung. Bei den weiteren Versuchen wurde dann bei konstanter Temperatur, das heißt unter Eiskühlung gearbeitet und es ergab sich, daß in Chloroformlösung unter Eiskühlung die Zusammensetzung des gebildeten Kautschukbromids sowohl von der Dauer der Bromeinwirkung wie auch von der Größe des aufgewendeten Bromüberschusses in weiten Grenzen unabhängig ist.

H. Loewen: Bemerkungen zur Vulkanisation des Kautschuks. (Gummizeitung **27**, S. 923, 1913.)

H. Kaiser: Die Schallplatten-Fabrikation. (Gummizeitung **27**, S. 924 u. f., 1913.)

Ein neuer Schützenzug für Gummibandwebstühle. (Gummizeitung **27**, S. 936—937, 1913.)

F. Klages: Der Warenabzug an Gummibandwebstühlen. (Gummizeitung **27**, S. 967—968, 1913.)

M. Vallery: Die Bestimmung der Harze und Faktis in Kautschuk. (Moniteur Lei. Februar 1913.)

Die Bestimmung dieser Stoffe in Kautschukwaren war in der allgemein üblichen Form durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge und Ermittlung des Gewichtsverlustes umständlich und langwierig, und wurde durch die Anwesenheit der Oxyde von Blei und Zink wesentlich kompliziert. Nach Angaben des Verfassers kocht man den feinverteilten Kautschuk mit so viel normaler alkoholischer Natronlauge, daß der Alkalitätsverlust der Lauge etwa ein Fünftel des ursprünglichen Werts beträgt, drei Stunden am Rückflußkühler. Nachdem die Flüssigkeit abgekühlt worden ist, wird zu einem aliquoten Teil derselben Salzsäure im geringen Ueberschuß gegeben und man titriert dann mit ein Zehntel normaler Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator. Sodann wird hieraus der Köttstorfersche Wert berechnet.

Die Fabrikation von Hartblei-Kunstbronzen. (Gürtler-, Bijouterie- und Metallwaren-Industrie, 1913. XI. S. 47.)

Das Grundmetall besteht aus Hartblei, dem der Bronzecharakter durch galvanische oder Lacküberzüge gegeben wird; auf 83—86% Blei kommen 14—17% Antimon, welche Legierung meist aus den Rück-



ständen der Silberverhüttung stammt und vorteilhaft aus einem derartigen Betriebe direkt bezogen wird. Man hält den Antimongehalt am besten auf etwa 15% unter gleichzeitigem Hinzulegieren von 2—5% Zinn und ½—2% Kupfer. Letztere Zusätze bewirken schärfere Abgüsse. Ein höheres Zinngehalt gestattet eine leichtere spätere galvanotechnische Bearbeitung. Die Formen werden an der Gesichtsfläche neuerdings häufig mit Arsen bestrichen, um ein Festhaften des Weißmetalls während des Vergießens zu verhüten. Von der Gießerei gehen die Abgüsse in den Feil- und Montageraum und von dort meist in die Schleiferei. Kunstgewerbliche Artikel, welche auf diese Weise hergestellt werden, sind: Schreibzeuggarnituren, Figuren aller Art, Feuerzeuge, Fußgestelle für elektrische Lampen, Leuchter u. a. m. F. Z.

A. Stadler: Die Metallätzung für kunstgewerbliche Gegenstände und zur modernen Herstellung von Massenartikeln. (Gürtler-, Bijouterie- und Metallwaren-Industrie, 1913. XI. S. 5.)

Beschreibung des Arbeitsganges der kunstgewerblichen Metallätzung mit allen modernen Hilfsmitteln, um ein rationelles Arbeiten zu ermöglichen. F. Z.

Die Galvanisierung der Hartblei-Imitations-Kunstbronzen. (Gürtler-, Bijouterie- und Metallwaren-Industrie, 1913. XI. S. 75.)

Die hauptsächlichsten Methoden zur Veredlung der Kunstbronzen sind gelvanische Versilberung und chemische Färbung sowie Ueberziehen derselben mit Lacken. Silberniederschläge werden gehalten in Glanz, Mattstrich oder Altsilbertönung, die übrigen Tönungen in schwarz, braunoxyd, schwarzgrau, altmessing usw. Alle Gegenstände werden nach gründlicher tadelloser Reinigung elektrolytisch vermessingt, wobei auf die richtige Spannung zu achten ist, um homogene Metallüberzüge zu erhalten. Die daraufolgende galvanische Versilberung ist eine Technik, die eine bedeutende Routine verlangt, da der dadurch erzeugte dünne Niederschlag genau so aussehen soll wie ein starker. Altsilbertönung wird durch Lack oder Schwefelleber erzielt und die Stücke später zaponiert. Auf vermessingten Kunstbronzen wird auch gerne auf elektrolytischem Wege ein Arsenniederschlag hervorgerufen zur Erzielung von Antikwirkungen. Dieser wird später von den Höhen mehr oder weniger vollständig mittels Zirkularbürsten (mit 500—600 Touren), die mit Wasser befeuchtet und mit Bimssteinpulver behandelt sind, durchgekratzt, wodurch die gewünschten Schattierungen entstehen. Zur Herstellung von Salzlösungen, die für das sogenannte Ansiedeverfahren (chemische Beizung) benützt werden, werden verschiedene Rezepte angegeben. Kurz wird auch die Pinselbeizung und das Spritzverfahren (Lackierung) erwähnt, nach denen Antikmessingwirkungen auf vermessingten Kunstbronzen hervorgerufen werden. F. Z.

Th. Wolff: Die Farbe im Altertum. (Farbe und Lack, 1913, S. 6.)

Geschichtliche Studien über Ursprung, Eigenschaften, Herstellungsarten, Verwendungsweisen usw. antiker Farben, Verfasser beschreibt die Ausführung künstlerischer Malerarbeiten auf Holz, Stein und anderen Materialien. Leinwand kannte man für diese Zwecke damals kaum. Eine besondere Rolle in der Kunst des Altertums spielte die Vasenmalerei. Tongefäße wurden mit ornamentalen und figürlichen Zeichnungen versehen. Erzeugnisse des antiken Kunstgewerbes sind bis auf den heutigen Tag erhalten: Prunk- und Trinkgefäße, Urnen, Vasen, Tonlampen, Vorratsgefäße, Weinkrüge u. a. m., deren prächtige Farbenschönheit jetzt noch mit Recht bewundert wird. F. Z.

Bücher-Besprechungen.

Grundzüge der Dispersoidchemie von Prof. Dr. **P. P. von Weimarn** VII u. 127 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff. Dresden. 4,— M.

Die Forschung auf dem im letzten Jahrzehnt so eifrig bearbeiteten Gebiete der Kolloide erfolgt gemäß der Vorliebe unserer Zeit hauptsächlich von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus, während die so mühsame und zeitraubende chemische Untersuchung weniger Beachtung findet. Und doch kann die völlige Aufklärung nur im Zusammenwirken beider Richtungen erfolgen.

Der originellste und fruchtbarste der physikalisch-chemischen Forscher ist v. Weimarn, der aus zahlreichen Experimenten mit größter Kühnheit weitgehende Folgerungen zieht, auch wenn er dadurch gewohnte Anschauungen umstürzt. Leider sind seine zahlreichen Veröffentlichungen schwer zu lesen, weil sich darin die Folgerungen überstürzen und allzuoft „auf demnächst erscheinende" Beweise für vorweggenommene Behauptungen verwiesen wird.

Am bekanntesten ist wohl v. Weimarns Leugnung des amorphen Zustandes. Da es ihm gelang, systematisch „amorphe" Stoffe in Krystalle zu verwandeln, schließt er, daß diese schon vorher unsichtbar vorhanden waren. Solche Extrapolationen sind natürlich unbeweisbare Schlußfolgerungen, deren Berechtigung nur in ihrer Zweckmäßigkeit liegen kann. Auch ist physikalisch kaum beweisbar, ob jenseits der Wahrnehmbarkeit Stoffe amorph sind oder nicht. Vielleicht kann dies chemisch entschieden werden, weil im Falle der Identität der Zustände auch die chemische Zusammensetzung übereinstimmen müßte! Da ferner der Kristall gesetzmäßige Anordnung der Molekeln im Raumgitter fordert, muß die Theorie beweisen, daß chemische Umwandlungen trotz des Atomaustausches diese Anordnung nicht stören. Der Chemiker wird vorerst annehmen, daß man von kristallinischen Zuständen über amorphe wieder zu anderen kristallinischen gelangt. Allerdings hat v. Weimarn eine neue Nomenklatur eingeführt, in der alte Bezeichnungen neuen Inhalt bekamen, wie denn überhaupt die Kolloidchemie zu schärfster Begriffsbestimmung nötigt. In der vorliegenden Schrift faßt v. Weimarn große Teile seiner so anregenden Forschungen gut lesbar zusammen und gibt darin einen grundlegenden Beitrag zu späterer Lösung einer der wichtigsten Fragen, welche den Schlüssel zur Aufklärung der Erscheinungen an homogenen Mischungen (Lösungen, Sole, Gele usw.) bildet, nämlich der nach den Bedingungen, unter denen überhaupt eine Lösung usw. entstehen kann. Im besonderen behandelt v. Weimarn hier die „Löslichkeitsbeeinflussungstheorie der Dispersoide"; er bespricht die Eigenschaften eines krystallinischen Körpers in verschiedenen Dispersitätsgraden, die Methoden ihn in diese Zustände zu bringen, sowie die Stabilität und die Eigenschaften von Suspensionen, Suspensoiden, Suspensiden und Emulsiden. Im Nachtrag II gibt er eine interessante Methode Alkalisalze als Organosole zu gewinnen. Das weit über seinen Umfang hinaus bedeutsame Werk kann jedem Kolloidforscher und besonders jedem, der sich in die Arbeiten v. Weimarns hineinlesen will, wärmstens empfohlen werden. Jordis.

Die neuere Entwickelung der Kolloidchemie. Von **Dr. Wolfgang Ostwald.** Privatdozent in Leipzig. 23 S. Verlag Theodor Steinkopff. Dresden u. Leipzig. 1,— M.

Vortrag, gehalten auf der Naturforscher-Versammlung 1912 in Münster i. W., in dem die theoretischen und praktischen Bestrebungen auf dem so umfangreichen Gebiete der Kolloide kurz zusammengefaßt sind. Als Leiter der Zeitschrift für Kolloide hat Redner, wie kein Zweiter, das Material dazu an der Hand. Jordis.

Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweißkörper. Von **Hans Handovsky.** 56 S. Verlag Theodor Steinkopff. Dresden. 1,50 M.

Der den Lesern der Zeitschrift für Kolloide nicht unbekannte Verfasser gibt in dieser Monographie einen nur wenig veränderten Abdruck seiner im VII. Bande der genannten Zeitschrift erschienenen Arbeiten. Zur Einführung in dieses interessante Gebiet ist das Werkchen recht brauchbar. Jordis.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. P. 260650 vom 19. V. 1908. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Groß-Auheim Verfahren zur Herstellung konzentrierter, ammoniakarmer Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Die Herstellung von ammoniakarmen Kupferoxydammoniakzelluloselösungen geschieht bisher in der Weise, daß man Zellulose, Kupfer oder Kupferoxydhydrat und wässeriges Ammoniak unter äußerer Kühlung zur Lösung bringt und den für die Herstellung der Lösung zunächst erforderlichen, beim Verspinnen der fertigen Lösung aber hinderlichen Ueberschuß an Ammoniak vor dem Spinnprozeß, z. B. durch Absaugen im Vakuum, entfernt. Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren, mit dessen Hilfe man unmittelbar beim Löseprozeß mit der für die fertige Spinnlösung gerade noch erforderlichen Menge Ammoniak auskommt; während man also bisher auf 1 kg Zellulose etwa 3 kg NH_3 brauchte, genügt nach dem neuen Verfahren 1 kg NH_3. Das Verfahren besteht darin, daß man die Bildung der Kupferoxydammoniakzelluloselösung in Gegenwart von Eis in Stücken vor sich gehen läßt. Es werden z. B. zu 100 kg Baumwolle 400 l konzentriertes, d. i. 25 prozentiges Ammoniak und 40 kg Kupfer in Form von Kupferoxydhydrat gebracht, worauf man 500 kg Eis in Stücken einträgt Nach etwa einstündigem Rühren ist alles gelöst. Die überraschende Ammoniakersparnis hat ihren Grund in der niedrigen Temperatur, bei der die Reaktionen vor sich gehen, und der hohen Ammoniakkonzentration am Anfang; denn Ammoniak und Eis bilden eine Kältemischung mit Temperaturen unter 0°, die Löslichkeit von Kupferhydroxyd in Ammoniak steigt aber mit fallender Temperatur. Dieselbe Menge Kupferhydroxyd braucht also zur Lösung um so weniger, je niedriger die Temperatur ist. Außerdem löst sich in 400 l 25 prozentigem Ammoniak mehr Kupferhydroxyd als in 900 l mit der gleichen absoluten Menge NH_3. Würde man in obigem Beispiel von vornherein die Ammoniakkonzentration so wahlen, wie sie nach dem Schmelzen des Eises endgültig vorhanden ist, also etwa 11 prozentig, so würde man selbst bei Temperaturen von —21° nicht zum Ziele kommen. Läßt man bei der Ausführung des neuen Verfahrens das Reaktionsgefäß z. B. nach Art einer Kugelmühle rotieren, so wirken die festen Eisstücke wie die Kugeln in einer solchen Mühle, indem sie die Zellulosemassen zerrühren. Durch das langsam entstehende Schmelzwasser wird die Zelluloselösung außerdem allmählich verdünnt ohne Ausscheidung von Zellulose, wie sie eintreten würde, wenn man eine konzentrierte Zelluloselösung mit größeren Mengen Wassers auf einmal versetzen würde. S.

Belgisches Patent 250905. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isopentanen und ihren Derivaten. Man erhitzt normale Pentane oder ihre Derivate in Gegenwart von Katalysatoren auf höhere Temperatur. S.

Belgisches Patent 250302. Dr. C. Ruder in Wandsbeck. Verfahren zur Herstelung von Kampfer aus Borneol oder Isoborneol. Man behandelt das Borneol mit einer



Chromsäurelösung in Gegenwart eines Lösungsmittels, welches nach und nach portionsweise zugesetzt wird, so daß die Reaktionswärme eine lokale Temperatursteigerung nicht hervorbringen kann. S.

Belgisches Patent 251 010. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering und A. Loose in Berlin und Hermsdorf. Verfahren zur Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse von Azetylzellulosen. Man behandelt die Azetylzellulosen mit aromatischen Aminen. S.

Belgisches Patent 251 011. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering und A. Loose in Berlin und Hermsdorf. Verfahren zum Azetylieren von Zellulose und ihren Umwandlungsprodukten. Man führt die Azetylierung in Gegenwart von Hydrazin- oder Hydroxylaminsulfat aus. S.

Belgisches Patent 249 721. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von dihalogenierten Kohlenwasserstoffen. Man behandelt die Dämpfe der Monohalogenderivate tertiärer Isobutane mit Chlor. S.

Belgisches Patent 250 442. Peter Spence and Sons Ltd. in Manchester. Verbesserungen an Zelluloselösungen. Man fällt fein verteiltes Kupfer auf Zellulose, oder man bringt es in innige Berührung mit der Zellulose. S.

Belgisches Patent 250 816. A. Bergé in Brüssel. Verfahren zum Auffangen von Aethylalkohol und Aethyläther. Die Erfindung besteht in der Verwendung von Ameisensäure oder Essigsäure, Amylalkohol, Tetrachloräthan und Nitrobenzol zur Fixierung von Alkohol und Aether. S.

Belgisches Patent 251 118. B. Borzykowski in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen in Kupferoxydammoniak. Man fügt zu den Lösungen zum Zwecke der Anreicherung au Kupfer, Kupfersulfat und Alkali, beide in wässeriger Lösung. S.

Belgisches Patent 250 441. Peter Spence and Sons Ltd. in Manchester. Verbesserungen in der Herstellung von Lösungsmitteln für Zellulose. Man fällt fein verteiltes Kupfer aus einem löslichen Salze mittels eines löslichen Reagens und behandelt das abgetrennte Kupfer mit einem oxydierenden Mittel und Ammoniak in Gegenwart von Wasser. S.

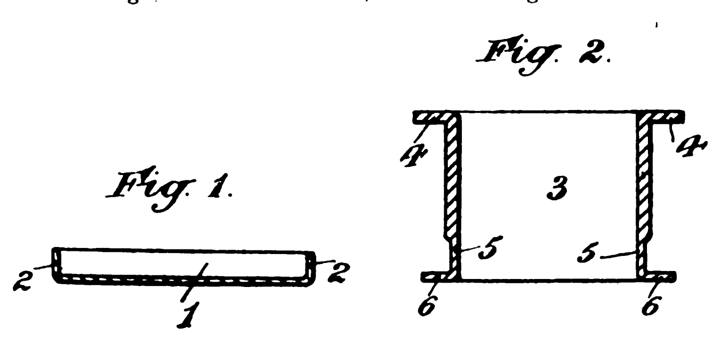
Belgisches Patent 251 814. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Chlorderivaten der Amylreihe. Man läßt Chlor unter vermindertem Druck auf Trimethyläthylen einwirken. S.

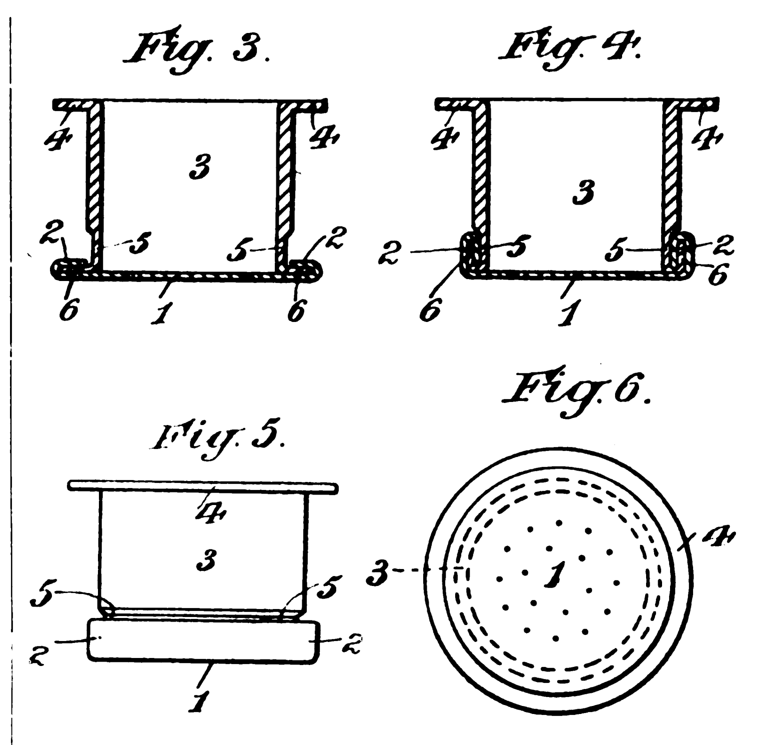
Belgisches Patent 251 843. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff mit zwei doppelten Bindungen. Man erhitzt Glykole mit dehydratisierenden Mitteln. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. P. 260 479 vom 16. IX. 1911. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Textil- und anderen Fäden, Bändern, Films usw. aus Viskose. Das Verfahren besteht darin, daß Fällbäder verwendet werden, welche unter Umständen direkt Zellulose fällen, und denen außer Glukose oder ähnlich wirkenden Stoffen eine geringe Menge eines Zinksalzes zugesetzt oder in denen eine geringe Menge eines Zinksalzes gebildet worden ist. Es entspricht dem britischen Patent 406 vom Jahre 1911, vergl. Kunststoffe II. Jahrgang, 1912, 1. Heft, Seite 16. S.

Britisches Patent 18965 vom Jahre 1912. J. E. Criggal in Wolverhampton. Verbesserungen an Düsen zum Verspinnen von Zellulose-, z. B. Viskoselösungen für die Herstellung künstlicher Seide. Bisher hat man die Spinnöffnungen in gepreßten Platinblechen angebracht. Dabei muß man den Teil, in welchem die feinen Spinnöffnungen angebracht werden, dünn machen, damit Oeffnungen von der erforderlichen Feinheit angebracht werden können. Die anderen Teile der Spinndüsen müssen dagegen stark sein, damit sie an den Zugführungsröhren befestigt werden können. Da nun die Spinndüsen aus einem Stück Metallblech hergestellt werden, war es nicht möglich, den gelochten Teil so dünn herzustellen, daß hinreichend feine Löcher darin angebracht werden können, außerdem macht die Herstellung der Spinndüse aus Platin die Einrichtung teuer und da der gelochte Teil nicht überall gleich stark war, hatten die einzelnen Spinnöffnungen nicht immer dieselbe Länge, es kam daher vor, daß die erzeugten Fäden in der





Dicke ungleichmäßig waren. Die vorliegende Erfindung vermeidet diese Uebelstände. Die Spinndüse wird aus zwei Teilen hergestellt, die durch Umlegen von Flanschen miteinander verbunden werden. Die einzelnen Teile bestehen aus beliebigen Metallen oder Metallverbindungen, die von der Zelluloselösung nicht angegriffen werden und sie auch nicht angreifen. Der gelochte Teil kann sehr dünn und durchweg gleichmäßig hergestellt werden, der andere Teil kann so stark sein, daß er sicher befestigt werden kann, er kann z. B. aus einem billigeren Metall bestehen als aus Platin. In Fig. 1 ist der gelochte Teil 1 der Spinndüse mit dem Flansch 2 dargestellt. Figur 2 zeigt den an die Zuführungsröhre anzuschließenden Teil 3 mit dem Flansch 4, der zur Verbindung mit der Zuführungsröhre dient, und dem Flansch 6, an dem der gelochte Teil befestigt wird. Figur 3 zeigt, wie der gelochte Teil 1 an dem Flansch 6 befestigt ist, in Figur 4 ist der Flansch 6 mit dem darübergreifenden Teil 2 an den Teil 3 angedrückt. Figur 5 zeigt eine Vorderansicht der fertigen Spinndüse und Figur 6 eine Ansicht von unten. S.

Belgisches Patent 250 077. Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft in Radebeul b. Dresden. Verfahren zur Herstellung von Viskoseseidenfäden. Man bringt die Viskose in ein Bad aus starken Mineralsäuren unter solchen Bedingungen, daß die aus dem Bade kommenden Fäden noch wasserlöslich sind; diese Fäden werden dann in wasserunlösliche Fäden übergeführt durch Behandlung in einem zweiten Bade aus Mineralsäuren. S.

Belgisches Patent 251 000. Gebrüder Franke und O. Müller in Chemnitz und Cöln. Maschine zum Spinnen von Kunstfäden. Eine besonders gestaltete Scheibe gibt dem Fadenführer an den Enden der Bobine eine schnellere Bewegung als in der Mitte, so daß die Bobine eine bauchige Form annimmt und die Behandlungsflüssigkeit jeden Punkt des Fadens treffen kann. S.

Belgisches Patent 251 405. Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft in Radebeul b. Dresden. Verfahren zur Herstellung von Viskoseseide. Man setzt eine kleine Menge Ammoniak zu den Viskoselösungen. S.

Belgisches Patent 251 191. Fr. Küttner in Pirna an der Elbe. Spule zur Herstellung künstlicher Seide. Die Spule besteht aus einem Metallkern und einer Hülle aus Karton oder Papier. S.

Belgisches Patent 251 256. Fr. Küttner in Pirna an der Elbe. Pumpe zum Spinnen von Kunstfäden. Die Pumpe besteht aus zwei Zahnrädern, die ineinandergreifen und durch ihre Drehung die Flüssigkeit mit sich nehmen. S.

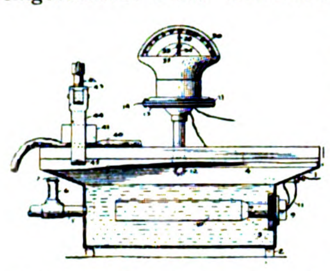
Belgisches Patent 251 829. Fr. Küttner in Pirna an der Elbe. Verfahren zur Herstellung von Kunstseide mit Hilfe von Viskose. Man erhitzt das Fällbad, welches aus einer fast gesättigten Lösung von Natriumsulfat und Natriumbisulfat besteht. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

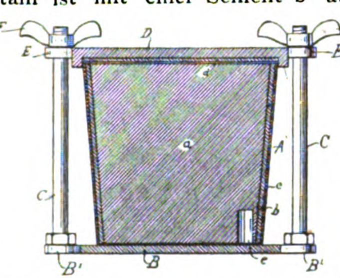
Amerikanisches Patent Nr. 1 045 623 William R. Smith in Buffalo (New-York). Vorrichtung zum Vulkanisieren von mit Kautschuk überzogenem Leder. In einer gut isolierten Kammer sind mehrere hohle Platten angeordnet, welche mittels hindurchströmender kalter Luft gekühlt werden. Auf diese Platten wird das mit Kautschuk überzogene Leder aufgelegt, worauf die in der Kammer vorhandene Luft durch eine Dampfheizung, welche sich

am Boden der Kammer befindet, erhitzt wird. Die heiße Luft steigt nach oben und verläßt dort die Ksmmer durch ein Abzugrohr, das ein Stück nach unten geführt ist, um den erforderlichen Gegendruck zu erhalten. Seitlich an einer der Kammerwand sind in der Ebene der Kühlplatten Gasbrenner vorgesehen, denen durch besondere Rohre Frischluft derart zugeführt wird, daß das Gas mit helleuchtender Flamme verbrennt. deren hochaktinische Strahlen die zu behandelnde Kautschukschicht treffen. H.

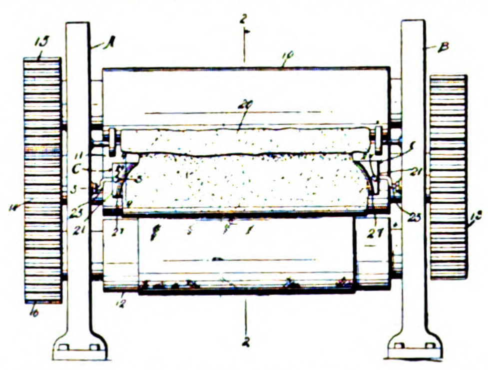
Amerik. Patent Nr. 1047060. Ansel C. Hulbert in Santa Rosa (California). Elekrisch geheizte Dampf-Vulkanisiervorrichtung. In dem Wasserraum 3 des Dampfkessels 1 ist ein elektrischer Heizkörper 10 vorgesehen, der leicht auswechselbar ist. da er lediglich in eine an der Kesselwand sitzende Mutter eingeschraubt wird. Der Kautschukgegenstand 40 wird mittels einer Preßvorrichtung 41, 42, 43, 44, 45 gegen den flachen durch Dampf beheizten Kesseldeckel gepreßt. Vom Dampfraum 4 führt ein Rohr 12 zu einem ein Manometer und eine automatische Regelvorrichtung enthaltendes Gehäuse, das unten durch eine zwischen Flanschen 13, 15 sitzende Membran wirkende Druck wird in bekannter Weise durch einen auf der Skala 30 spielenden Zeiger 29 angezeigt. Das Zeigerwerk wird durch einen auf der Membran aufsitzenden Stift angetrieben. der entsprechend der Durchbiegung der Membran gehoben oder gesenkt wird. Dieser Stift wirkt auf einen Hebel 33, an dessen vorderem Ende ein Kontakt 34 befestigt ist, welcher auf einem Gegenkontakt 35 aufliegt. Der elektrische Strom wird derart zugeleitet, daß er die Kontakte 34, 35 passieren muß. Steigt nun der Druck im Kessel über eine bestimmte Höhe, so wird Kontakt 34 vom Kontakt 35 abgehoben und der Strom unterbrochen, bis die Spannung soweit gesunken ist, daß der den Hebel 33 bewegende Membranstift sich nach abwärts bewegt und die Kontakte wieder einander berühren. Damit die Bildung von Lichtbogen an den Kontakten vermieden wird, ist in den Stromkreis ein Kondensator eingeschaltet. H.



Amerik. Patent Nr. 1043167. Ira E. Steele in Hartley (Jowa). Vulkanisiervorrichtung. Ein Block a aus Eisen oder Stahl ist mit einer Schicht b aus Asbest umgeben und außerdem mit einem Blechüberzug c und d versehen. Er wird zwischen einer aus den Platten B und D sowie den Schrauben C, F bestehenden Klemmvorrichtung gehalten. Zur Vulkanisation eines Kautschukgegenstandes, z. B. eines Radreifenteiles, wird der Block über einer Flamme erhitzt, bis ein in die nach oben gekehrte Bohrung e eingeführtes Thermometer die erforderliche Temperatur anzeigt, zum Halten des Blocks dient ein seitlich angeordneter Griff. Nunmehr wird der Kautschukgegenstand auf Platte B gelegt, der Block a aufgesetzt, die Platte D aufgelegt und das ganze mittels der Schrauben zusammengepreßt. H.

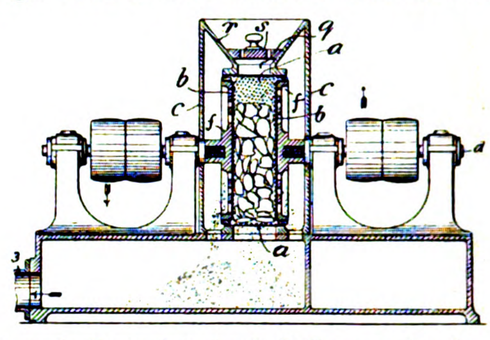


Amerk.i Patent Nr. 1020876. Clarence E. Bauer in Akron (Ohio). Führung für Friktionskalander. In den Gestellen A, B sind 3 Walzen 10, 11, 12 gelagert, von denen die Walzen 10 und 12 mit gleicher, die Walze 11 mit etwas größerer Geschwindigkeit umlaufen. Die Kautschukmasse 20 wird zwischen die Walzen 10 und 11 eingeführt, umgibt die Walze 11 mit einer Schicht von bestimmter Dicke und wird auf den über Walze 12



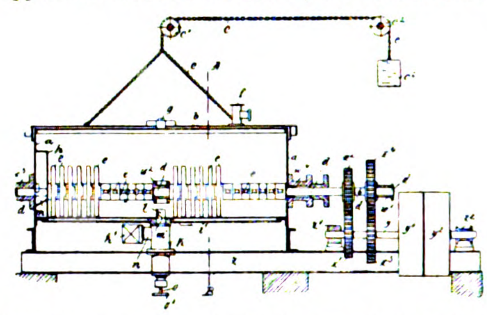
laufenden Stoff aufgewalzt, wobei die hierbei nötige Friktion dadurch bewirkt wird, daß Walze 11 schneller umläuft als Walze 12. Auf Walze 11 sind zwei Führungsblöcke C angeordnet, welche mittels der Schrauben 24 auf Stangen 23 einstellbar befestigt sind. Die Blöcke C liegen dicht auf Walze 11 auf und sind an den einander zugekehrten Seiten derart bogenförmig gestaltet, daß der zwischen die Blöcke gelangende Kautschuk nach der Walzenmitte hin verschoben wird. Hierdurch wird erreicht, daß die auf der Walze 11 befindliche Kautschukschicht nicht breiter ist als der Stoff, so daß seitlich über die Stoffränder kein Kautschuk hinaustreten und unter den Stoff gelangen kann. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1050122. Thomas Gare in New Brighton (Chester). Maschine zum Pulverisieren von vulkanisiertem Kautschuk. Ein reibeisenartig ausgebildeter Zylinder a ist an den Stirnseiten durch zwei nach entgegengesetzlen Richtungen umlaufende Scheiben f abgeschlossen, welche mit zahlreichen Löchern und an der Innenseite mit einem reibeisenartigen Belag b versehen sind. Zwischen diese Scheiben wird der



zu pulverisierende Kautschuk durch Oeffnung q des den oberen Teil des Gehäuses c bildenden Einfülltrichters r eingebracht, Das Material wird hierbei durch ein Gewicht s belastet. Das Kautschukpulver gelangt durch die Bohrungen der Scheiben f und des Zylinders a in das als Sammelbehälter ausgebildete Maschinenfundament, in dem es der durch Rohr 3 abgesaugten Luft folgt. Die diesem Luftstrome entsprechend durch Bohrungen des Gewichtes s in die Maschine eintretende Frischluft hält sowohl die arbeitenden Teile als auch den Kautschuk selbst kühl. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1048892. Friedrich Sahlfeld in Hannover. Apparat zum Extrahieren von Kautschuk. In einem trogförmigen Behälter a mit Deckel b sind drei hozizontale Wellen a parallel zueinander gelagert und werden von der Vorgelegewelle y mittels Zahnräder x^1, x^2, x^3, x^4 gleichmäßig in demselben Sinne gedreht. Auf diesen Wellen sitzen mehrere Gruppen von Schneidmessern e; die einzelnen Gruppen sind



versetzt zueinander angeordnet. Am Boden des mit einem Heizmantel versehenen Troges a ist ein Ablassventil k vorgesehen, Siebe h verhindern das Eintreten von Fremdkörpern in die Lager w der Wellen d und der bewegliche Deckel b trägt zweckmäßig eine Einfüllvorrichtung, welche das portionsweise Einbringen von Material in den Apparat gestattet. Während dieses der Einwirkung der durch Rohr f zugeleiteten Lösungsmittel unterliegt, wird es von den scherenartig arbeitenden Messern zerkleinert. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1052081. Ernest Miltner in Newark (New Jersey). Verfahren zur Herstellung hohler Zelluloidgriffe. Ein Zelluloidrohr von genügender Länge wird zunächst an einem Ende auf einem Dorn soweit aufgeweitet, daß sein Durchmesser mit dem des fertigen Griffes übereinstimmt. Dieses Ende wird sodann durch Aufkleben einer Zelluloidscheibe verschlossen und der so vorbereitete Körper in eine Blasform eingelegt. Diese wird zweckmäßig unter einer mit Dampf geheizten Presse erwärmt, bis das Zelluloid erweicht ist, worauf in den vorgeformten Hohlkörper Druckluft eingeleitet wird, welche das Material gegen die Gravierungen der Form preßt. Hierauf stellt man die Heizung der Presse ab und läßt in die Platten der Presse Kühlwasser fließen, so daß der Zelluloidkörper unter Druck erstarrt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1049688. William Eggers in New-York. Vulkanisierform für Kautschukgegenstände. Die Form besteht aus möglichst dünnwandigen Teilen, die aus Zinn, Letternmetall, Aluminium oder ähnlichem Metall gegossen sind. Sie erhalten ihre endgültige Gestalt durch Prägung, indem in die in eine Matrize eingesetzten, roh gegossenen Formteile ein entsprechend gestalteter. hochpolierter Prägestempel eingepreßt wird. Die Formhälften werden in eisernen Formplatten in beliebiger Anzahl angeordnet, sie sitzen hier lose in Bohrungen der Formplatten und werden dadurch, daß ein Flansch an den Formeinsätzen genau in eine Ausdrehung der Bohrung paßt, in der erforderlichen Weise zentriert. Diese Bauart gestattet ein leichtes Auswechseln der einzelnen Formen, diese können wegen ihres geringeren Gewichtes auch besser gehandhabt werden. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. (Fortsetzung.)

Rumänien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Rumänien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	18	22	27	26
		Wert	8	8	8	12
253b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	272	189	220	254
		Wert	116	90	79	102
354	Künstliche Riechstoffe (Vanillin usw.)	Dz.	7	7	7	4
		Wert	10	8	7	5
414	Kunstwolle	Dz.	206	324	672	142
		Wert	31	44	61	10
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	49	46	23	33
		Wert	9	9	5	6
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt	Dz.	117	94	58	41
		Wert	22	25	12	9
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	38	34	34	58
		Wert	12	10	7	12
505b	—: andere als grobe	Dz.	12	10	4	10
		Wert	4	2	1	3
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	462	274	208	65
		Wert	28	16	11	3
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	387	151	49	18
		Wert	26	10	5	1
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	315	223	198	244
		Wert	27	16	14	18
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	16	66	3	3
		Wert	4	18	1	1
521b	Gummiwäsche	Dz.	11	8	1	—
		Wert	4	18	1	1
523	Künstliche Blumen	Dz.	8	7	6	6
		Wert	21	28	25	26
554	Künstliches Leder	Dz.	88	11	9	—
		Wert	21	6	1	—
639b	Zellhorn, Galalith usw., bearbeitet zu Blättern, Platten, Röhren, Stäben usw.	Dz.	36	5	12	1
		Wert	15	3	6	0
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	31	32	20	35
		Wert	48	24	16	28

Serbien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Serbien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
253b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	9	35	24	6
		Wert	4	15	9	2
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt; Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	20	43	49	6
		Wert	6	10	10	1
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	6	32	85	28
		Wert	1	6	17	6
505b	—: andere als grobe	Dz.	2	—	70	7
		Wert	1	—	18	2
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	2	107	36	1
		Wert	0	30	8	0
523	Künstliche Blumen	Dz.	3	6	3	3
		Wert	11	18	6	13
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw.	Dtz.	20	31	12	10
		Wert	21	23	10	8

Rußland in Europa.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus dem europäischen Rußland:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	—	5	98	97
		Wert	—	0	10	10
354	Künstliche Riechstoffe (Vanillin usw.)	Dz.	11	13	19	11
		Wert	21	25	37	25
360	Künstliche Düngemittel: Knochenmehl	Dz.	113438	162688	117837	112643
		Wert	1248	1546	1120	1070
362	—: Superphosphate	Dz	28347	36391	46803	45623
		Wert	163	200	281	287
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	558	480	168	489
		Wert	223	240	84	245
414	Kunstwolle	Dz.	124	632	564	466
		Wert	11	57	48	33
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	9	9	8	9
		Wert	31	31	28	32
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	1161	1029	541	432
		Wert	493	437	243	194
640	Waren aus Zellhorn u ähnlichen Formenstoffen, anderweit nicht genannt	Dz.	9	7	8	16
		Wert	90	6	8	16
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	4556	5957	5069	10297
		Wert	75	95	86	175

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach dem europäischen Rußland:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	39	55	86	239
		Wert	6	6	8	18
99	Kampfer	Dz.	982	989	985	920
		Wert	368	353	296	419
205	Kunstbutter usw.	Dz.	3616	4062	236	403
		Wert	392	432	17	46
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	372	332	273	374
		Wert	473	417	143	374
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	2230	2643	2272	1060
		Wert	1002	1196	818	424
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	211	153	95	92
		Wert	17	23	7	8
298c	Künstliche Tonerde usw.	Dz.	739	201	288	271
		Wert	12	3	5	7
313	Künstliche kohlensaure Magnesia	Dz.	594	383	640	486
		Wert	27	12	19	19
317d	Künstlicher, kohlensaurer Baryt	Dz.	112	786	309	178
		Wert	3	9	5	5
354	Künstliche Riechstoffe (Vanillin usw.)	Dz.	221	217	165	126
		Wert	322	262	164	142
361	Künstliche Düngemittel: Thomasphosphatmehl	Dz.	780534	522110	295233	248592
		Wert	3281	2088	1181	1056
362	—: Superphosphate	Dz.	801961	714077	422758	190655
		Wert	5822	4107	2537	1220
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	95	6	8	53
		Wert	11	0	0	3
386	Künstliche Balsame	Dz.	60	80	96	70
		Wert	15	22	26	19
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	103	21	16	9
		Wert	141	40	22	14
394b	—: gefärbt	Dz.	61	10	26	19
		Wert	87	13	44	34
414	Kunstwolle	Dz.	1770	1368	1027	1332
		Wert	291	182	129	93
504a	Wachstuch: grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	37	19	21	26
		Wert	17	8	4	4
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	85	211	131	157
		Wert	31	69	28	35
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	337	189	235	260
		Wert	156	79	47	55
505b	—: andere als grobe	Dz.	31	28	24	24
		Wert	13	13	6	6
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum usw.	Dz.	44	26	33	14
		Wert	10	5	3	1
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	63	50	42	28
		Wert	26	21	9	10
521b	Gummiwäsche	Dz.	26	17	9	21
		Wert	22	12	5	17
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	149	140	136	147
		Wert	57	52	45	66
601	Elfenbeinplatten oder -stücke, Nachahmungen davon	Dz.	58	41	15	29
		Wert	284	90	35	67
602	Waren aus Elfenbein Nachahmungen davon	Dz.	6	3	4	5
		Wert	23	11	14	18
603	Schildpatt, Nachahmungen davon	Dz.	1783	1711	1131	631
		Wert	866	1368	905	505
605	Perlmutter, Nachahmungen davon	Dz.	101	117	96	138
		Wert	41	87	72	104
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	4092	4398	3309	3446
		Wert	1624	1869	1489	1551
639b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	1197	1896	1188	750
		Wert	497	947	624	394
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweitig nicht genannt	Dz.	951	737	673	648
		Wert	893	552	539	518
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz	16413	15389	15698	15322
		Wert	569	514	314	322

Rußland in Asien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach dem asiatischen Rußland:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
205	Kunstbutter usw.	Dz.	556	8	30	126
		Wert	46	1	2	15
253b	Sprechmaschinenwalzen und Sprechmaschinenplatten	Dz.	4	19	5	18
		Wert	3	11	2	7
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	3	1	37	16
		Wert	1	0	12	7
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderw. nicht genannt	Dz.	9	5	15	20
		Wert	6	4	12	16

Finnland.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Finnland:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	17	30	52	60
		Wert	7	11	16	27
205	Kunstbutter usw.	Dz.	2240	1097	2	319
		Wert	233	111	0	37
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	17	16	26	77
		Wert	6	3	14	77
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	14	9	5	8
		Wert	5	4	2	3
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	91	72	88	48
		Wert	5	4	7	4
360	Künstliche Düngemittel: Knochenmehl	Dz.	5402	3958	2092	—
		Wert	44	40	20	—
361	—: Thomasphosphatmehl	Dz.	6662	5289	—	9194
		Wert	26	21	—	39
362	—: Superphosphate	Dz	3119	3083	839	6
		Wert	22	18	5	0
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	118	72	49	13
		Wert	12	4	3	1
386	Künstliche Balsame	Dz.	24	55	44	101
		Wert	5	15	12	27
414	Kunstwolle	Dz.	1345	1804	2791	2829
		Wert	133	184	230	198
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	63	63	43	30
		Wert	13	15	9	5
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	70	34	71	58
		Wert	15	8	15	13
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	32	14	21	29
		Wert	8	4	4	6
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	273	270	208	609
		Wert	21	15	12	30
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz	512	591	837	1337
		Wert	37	36	47	74
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	5288	5413	3198	3838
		Wert	438	409	232	276
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	11	21	13	25
		Wert	3	8	3	9
521b	Gummiwäsche	Dz.	10	7	6	7
		Wert	9	5	4	6
523	Künstliche Blumen	Dz.	5	4	3	5
		Wert	8	11	7	15
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	102	110	110	109
		Wert	94	83	88	87
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz	1321	1719	1569	801
		Wert	41	51	31	17

Schweiz.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus der Schweiz:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
217	Turikal und andere chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	5439	1702	5	953
		Wert	3263	851	2	953
317d	Künstlicher kohlensaurer Baryt usw.	Dz.	156	273	115	112
		Wert	8	14	6	2
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	55	76	54	49
		Wert	108	148	106	113
360	Künstliche Düngemittel: —: Knochenmehl	Dz.	1665	606	634	434
		Wert	18	6	6	4
362	—: Superphosphate	Dz.	24206	20134	19142	17914
		Wert	139	111	115	113
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	172	137	38	28
		Wert	11	8	2	1
386	Künstliche Balsame	Dz.	27	40	39	29
		Wert	11	20	20	14
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	922	1093	1708	2206
		Wert	1106	1421	2562	3530
394b	—: gefärbt	Dz.	27	22	30	13
		Wert	38	33	51	23
414	Kunstwolle	Dz.	1148	851	1084	743
		Wert	104	77	92	52
505b	Feine Gewebe, nicht durch Kautschuk usw. wasserdicht gemacht	Dz.	57	37	35	26
		Wert	12	8	6	5
523	Künstliche Blumen	Dz.	2	1	1	—
		Wert	15	7	7	—
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	1	2	2	1
		Wert	3	7	7	4
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	11	11	9	9
		Wert	44	33	27	27
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	124	106	77	70
		Wert	53	45	35	32
640	—: Waren daraus, anderweitig nicht genannt	Dz.	38	22	15	16
		Wert	380	20	15	16
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	1018	720	466	208
		Wert	16	12	8	3

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach der Schweiz.

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	64	79	66	65
		Wert	19	29	20	30
205	Kunstbutter usw	Dz.	300	113	26	36
		Wert	35	16	2	4
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	171	146	117	99
		Wert	153	136	61	99
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	795	571	370	417
		Wert	336	282	133	167
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	7418	4866	4296	1908
		Wert	408	258	314	162
298c	Künstliche Tonerde usw.	Dz.	10877	34168	24845	9231
		Wert	245	594	422	222
317d	Künstlicher, kohlensaurer Baryt	Dz.	241	233	335	388
		Wert	4	3	5	12
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	153	153	140	102
		Wert	130	184	139	115
359a	Künstliche Düngemittel: künstlicher Guano	Dz.	7441	12133	6444	3720
		Wert	46	97	45	26
360	—: Knochenmehl	Dz.	7443	12440	16690	19992
		Wert	87	124	158	190
361	—: Thomasphosphatmehl	Dz.	357018	387825	421032	483649
		Wert	1567	1551	1684	2055
362	—: Superphosphate	Dz.	170893	175285	171235	164482
		Wert	1374	1008	1027	1053
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	347	198	177	302
		Wert	36	12	9	15
386	Künstliche Balsame	Dz.	111	84	120	116
		Wert	27	23	32	31
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	382	818	548	314
		Wert	308	350	756	502
394b	—: gefärbt	Dz.	164	163	137	91
		Wert	245	274	229	164
414	Kunstwolle	Dz.	814	1138	1199	1210
		Wert	119	149	128	85
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	66	41	57	82
		Wert	13	6	12	14
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	1443	1657	1494	1197
		Wert	291	325	318	263
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	509	433	474	446
		Wert	115	101	95	94
505b	—: andere als grobe	Dz.	250	382	194	78
		Wert	61	87	50	20
506	Gewebe mit Zellhorn usw. überstrichen	Dz.	48	21	11	15
		Wert	20	9	5	6
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum usw. in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	2936	3320	2554	2280
		Wert	194	219	150	114
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	1535	1703	1596	1225
		Wert	136	147	132	67
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	17316	21188	15523	12187
		Wert	1403	1515	1124	878
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum	Dz.	734	709	676	649
		Wert	75	76	53	62
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	47	14	40	30
		Wert	15	4	9	11
521b	Gummiwäsche	Dz.	112	88	62	52
		Wert	100	82	38	42

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-	Dz.	125	167	145	156
	Waren	Wert	50	69	48	70
523	Künstliche Blumen . . .	Dz.	222	154	105	115
		Wert	473	398	311	317
554	Künstliches Leder	Dz.	321	196	103	178
		Wert	24	17	11	14
602	Waren aus Elfenbein oder	Dz.	9	9	3	8
	Nachahmungen davon . .	Wert	55	32	11	29
603	Schildpatt, Nachahmungen	Dz.	11	10	8	10
	davon	Wert	38	8	6	8
604	Waren aus Schildpatt oder	Dz.	3	1	1	1
	Nachahmungen davon . .	Wert	26	3	3	3
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe	Dz.	303	576	741	493
	Stücke, Blätter, Blöcke .	Wert	120	245	334	222
639b	—: bearbeitete Blätter, Plat-	Dz.	109	91	53	49
	ten, Röhren, Stäbe usw.	Wert	48	46	28	26
640	Waren aus Zellhorn, ander-	Dz.	732	817	478	488
	weitig nicht genannt . .	Wert	1019	612	382	390
650b	Chemisch bereiteter Holz-	Dz.	29285	30267	30618	37373
	stoff	Wert	617	618	613	785

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung von α-γ-Butadien und seinen Derivaten. Von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutsche Patent-Anmeldung B. 63 216, vom 22. Mai 1911). Es ist bekannt, daß Terpene, insbesondere Limonen, bei höheren Temperaturen Isopren bilden, das seinerseits leicht in Limonen zurückverwandelt werden kann. Diese Vorgänge erscheinen als einfache Polymerisations- bezw. Depolymerisationsprozesse gemäß dem Schema

$$C_5H_8 \longleftrightarrow C_{10}H_{16}$$

Dieser Auffassung entsprechend nennt man Isopren ein Hemiterpen. Es wurde nun die überraschende und technisch wertvolle Beobachtung gemacht, daß Kohlenwasserstoffe, die keine Terpene sind, und zwar speziell hydrierte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, welche mindestens eine Doppelbindung enthalten, in der Hitze unter Bildung von α-γ-Butadienen zerfallen. Steht an dem Kohlenstoffatom, an dem die Doppelbindung sich befindet, z. B. eine CH_3-Gruppe, so erhält man Isopren, bezw. aus höher alkylierten Verbindungen seine Homologen. So entsteht z. B. aus Δ_1-Tetrahydrotoluol durch Erhitzen Isopren, indem das Kohlenwasserstoffmolekül wahrscheinlich im Sinne des folgenden Schemas zerfällt:

```
      CH2
    /     \
  CH2      CH2                    CH2
   |        |                     ||
  CH2      CH     ——→     CH2     CH
    \     /                 \    /
      C                       C
      |                       |
     CH3                     CH3
```

Aehnlich den hydrierten Benzolderivaten verhalten sich die analog konstituierten Cyclopentene. Statt von den fertigen Kohlenwasserstoffen der genannten Art auszugehen, kann man auch Verbindungen verwenden, die in jene übergeführt werden können, indem man solche Verbindungen z. B. im gleichen Apparat stufenweise zunächst bei mäßigen Temperaturen und unter Anwendung von Katalysatoren oder sonstigen reaktionsfördernden Körpern in die teilweise hydrierten Kohlenwasserstoffe überführt und sodann unter entsprechenden Bedingungen weiter bis zur Bildung der Butadiene spaltet. So erhält man beispielsweise Isopren durch stufenweises Erhitzen von Hexahydro-o-kresol bei Gegenwart von wasserabspaltenden Mitteln wie Ton, wobei intermediär Tetrahydrotoluol entsteht:

```
     CH2               CH2
    /    \            /    \
  CH2    CH2        CH2    CH2
   |      |   ——→    |      |   ——→ Isopren
  CH2    CHOH       CH2    CH
    \    /            \    /
     CH                 C
     |                  |
     CH3                CH3
```

Die oben genannten Verbindungen können für sich, oder mit indifferenten Gasen gemischt, bei gewöhnlichem oder besser vermindertem Druck auf höhere Temperaturen erhitzt werden, wobei man zweckmäßig dafür sorgt, daß das gebildete Blutadien bezw. seine Homologen nicht allzu lange den hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

Beispiele. I: Durch einen Reaktionsraum, der auf schwache Rotglut erhitzt wird, leitet man ein Gemisch von Tetrahydrotoluoldämpfen und Stickstoff. Die den Redaktionsraum verlassenden Gase werden fraktioniert abgekühlt, wobei zunächst die höher siedenden Bestandteile, unverändertes Ausgangsmaterial etc., kondensiert werden, während in den niedriger siedenden Bestandteilen sich das Isopren befindet. Statt die Tetrahydrotoluoldämpfe mit Stickstoff zu verdünnen, kann man sie auch bei vermindertem Druck durch den Erhitzungsraum leiten. Die Heizung kann von außen oder innen erfolgen. II: Durch einen auf Rotglut erhitzten Reaktionsraum leitet man Dämpfe von Tetrahydrobenzol. Das entstandene α-γ-Butadien wird von unverändertem Ausgangsmaterial und gasförmigen Zersetzungsprodukten nach den Angaben des Beispiels 1 abgetrennt. Ersetzt man in obigem Beispiel das Tetrahydrobenzol durch das 1-Methyl-Δ_1-Cyclopenten, so erhält man gleichfalls einen Kohlenwasserstoff der α-γ-Butadienreihe, dem nach seinen Eigenschaften und seiner Bildungsweise sehr wahrscheinlich die Konstitution $CH_3 . CH = CH - CH = CH_2$ (Piperylen von Thiele) zukommt. Analog verfährt man bei Verwendung anderer Kohlenwasserstoffe der eingangs gekennzeichneten Art. III: Durch eine Quarzröhre, welche in der ersten Hälfte mit Aetzkalk beschickt und auf ca. 400°, in der zweiten Hälfte leer und auf mäßige Rotglut ist, leitet man die Dämpfe von Chlorcyclohexan. Das Chlorcyclohexan zerfällt zunächst in Salzsäure, die vom Kalk gebunden wird, und in Tetrahydrobenzol, welches dann weiter in Erythren und Aethylen zerfällt. Die Abtrennung des Erythrens von Aethylen und unverändertem Ausgangsmaterial kann durch fraktionierte Abkühlung erfolgen. Statt bei gewöhnlichem Druck kann man auch bei vermindertem Druck arbeiten. IV: Durch einen mit Tonstücken gefüllten Reaktionsraum, dessen Innentemperatur von der Eintrittsstelle der Dämpfe von ca. 200—300° bis auf etwn 500° (dunkle Rotglut) ansteigt, leitet man ein Gemisch von Hexahydro-o-kresoldämpfen und Kohlensäure. Hierbei zerfällt das Hexahydro-o-kresol zunächst unter Bildung von Tetrahydrotoluol und Wasser, und ersteres dann weiter zu Isopren und gasförmigen Zersetzungsprodukten. Aus den den Reaktionsraum verlassenden Gasen wird das Isopren, wie in Beispiel 1 angegeben, isoliert. Auch hier kann die Zersetzung bei vermindertem Druck vorgenommen werden. Zweckmäßig entfernt man bei vorstehender Ausführungsform das in erster Stufe entstehende Wasser, z. B. durch ein in den Reaktionsraum eingeschaltetes Kondensationsgefäß aus den Tetrahydrobenzol bezw. -toluoldämpfen. Analog verfährt man bei Verwendung anderer cyclischer Alkohole.

Die Prüfung von Kinofilms. Ueber die Untersuchungsmethoden dieser neuen Industrie berichtete in einem Vortrag vor dem Verein Deutscher Chemiker Dr. Bonwitt-Berlin, worüber wir der „Zeitschrift für angewandte Chemie" die folgenden Angaben entnehmen: Die systematischen Prüfungen des Kinofilms, denen speziell die französische Kinematographen-Industrie ihren großen Aufschwung sowie die Güte ihrer Produkte zu verdanken hat, werden leider in anderen Ländern, so auch in Deutschland, noch sehr vernachlässigt. Im Gegensatz zu den in der Photographie gebräuchlichen Roll- und Planfilms, deren Unterlagen zum größten Teile aus Zelluloidblöcken gehobelt werden, stellt man die Kinofilms durch Ausgießen einer Zelluloidlösung auf kontinuierlich arbeitende Maschinen her. Durch diese Fabrikation sind bereits besondere Eigenschaften der Kinofilms gegeben. Während nämlich ein aus Blöcken gehobelter Film bereits in seinem Rohstoff die erforderliche Trockenheit und Härte besitzt, ist dies naturgemäß beim gegossenen Film anders. Ein solcher Film muß, bei einem guten Fabrikat wenigstens, noch längere Zeit nachtrocknen, bis er die erforderliche Konstanz besitzt. Schon in diesem Punkte wird, vor allem bei den vielen neu entstandenen Fabriken, stark gesündigt, wodurch große Unannehmlichkeiten für den Konsumenten entstehen. Denn ein solcher Film trocknet mehr und mehr aus und verändert hierdurch fortwährend seine Dimensionen, so daß er nach verhältnismäßig kurzer Zeit zerreißt und unbrauchbar wird. Ebenfalls in unsachgemäßer Fabrikation der Unterlage liegt eine andere Fehlerquelle des Films, durch welche er im Kinematographen-Apparat auch stark abgenutzt wird. Jeder Film besitzt nämlich eine Gießseite und eine Trocknungsseite. Erstere ist die, mit welcher er auf die provisorische Gießunterlage zu liegen kommt, während die entgegengesetzte die Trocknungsseite ist. Durch das so bedingte einseitige Trocknen werden im frischen, nicht nachgetrockneten Film Spannungsdifferenzen hervorgerufen, die ein „Einrollen" nach der Trockenseite verursachen. Ein solcher Film liegt im Fenster des Kinematographen nicht genügend plan, beeinträchtigt daher die Projektion und ist infolge seiner Eigenbewegung rascherer Abnutzung ausgesetzt. Diese Spannungsdifferenzen werden auch durch die sogenannte Vorpräparation verursacht, die den Zweck hat, ein Haften bezw. Nichtablösen der photographischen Emulsion von der Unterlage zu sichern. Bekanntlich werden die Kinofilms in möglichst großer Länge geliefert. Zum größten Teil werden sie nach dem Ueberziehen mit photographischer Emulsion auf Rotationsschneidmaschinen zerschnitten, so daß sie unter starkem Zug aufgerollt werden. Ist nun die Emulsion nicht genügend ausgetrocknet, oder ist während dieses Teiles der Fabrikation eine zu große Feuchtigkeit in der Atmosphäre, so entstehen durch elektrische Entladungen partielle blitzartige Belichtungen, die besonders beim Negativfilm recht störend empfunden werden. Welche Anforderungen werden nun an einen guten Kinofilm gestellt? In der Hauptsache verlangt man, daß der Film konstant, genügend geschmeidig und dennoch genügend fest ist, damit er etwa 1000- bis 1500 mal durch den Kinematographen-Apparat projiziert werden kann. Seine photographische Emulsion soll sich weder in der Nässe, noch nach dem Trocknen von der Unterlage lösen oder durch letztere in ihren photographischen Eigenschaften, selbst bei längerem Lagern, beeinträchtigt werden. Die Unterlage soll ebenfalls weder im nassen noch im trockenen Zustande in ihren Größenverhältnissen sich verändern, der Film

bei zweihundertfacher Vergrößerung keine sichtbaren Staub- oder sonstigen Unreinlichkeiten enthalten, und schließlich soll seine Oberfläche gegen Verletzungen („Kratzer“ und „Regen“) möglichst widerstandsfähig sein. Von der photographischen Emulsion verlangt man beim Negativfilm, daß sie hochempfindlich ist und schleierfrei arbeitet, letzteres ist auch für den Positivfilm absolut erforderlich, bei welchem die Emulsion feinkörnig sein, kontrastreich arbeiten und schwarze Töne liefern soll. Die Prüfung erstreckt sich auf folgende Punkte: Zunächst Feststellung der Größenverhältnisse. Die Dicke des Films (Unterlage plus Emulsion) beträgt 11/100 bis 16/100 mm, seine Breite 34,8 bis 35 mm (bei der Dreifarbenkinematographie kommen andere Breitenverhältnisse in Betracht). Sie wird durch eine Schubachse an einer Filmfalte bezw. am zusammengerollten Film festgestellt. Zur exakten Bestimmung bedient man sich einer Vorrichtung, die auf einer genauen Teilung mittels eines langarmigen Hebels den an diesem vorbeigeführten Film mißt. Die Bildgröße ist auf dem Internationalen Kongreß zu Paris im Jahre 1900 derart festgelegt worden, daß das Verhältnis der Höhe zur Breite 3:4 oder 4:5 betragen soll. Demnach sind diese Größenverhältnisse in der Regel: Höhe ca. 18 mm, Breite der Bildfläche 24 mm, so daß für die Perforation 5 5 mm übrig bleibt. Der Abstand zweier Bilder voneinander beträgt 1 mm. Speziell die Breite des Films darf keinen anderen Schwankungen ausgesetzt sein, als oben erwähnt, da der Schlitz im Kinematographen 35,1 mm breit ist, ein zu breiter Film sich daher ungleichmäßig durchführen ließe, ein schmälerer durch seitliche Schwankungen infolge des großen Spielraumes ebenfalls zu ungleichmäßiger Vorführung Anlaß gäbe. Was die Konstanz des Films anbelangt, so wird von einem brauchbaren Produkt verlangt, daß seine Gesamtschrumpfung während sechs Monaten 1,25 pCt. nicht übersteigt. Aus dem oben Mitgeteilten ist der Grund des Einschrumpfens in einem schlechten Trocknen der Filmunterlage und dadurch bedingten allmählichen Verdampfen von Lösungsmittelresten bedingt. Man mißt daher ein an freier Luft befindliches Stückchen Film von bekannter Länge während der oben angegebenen Zeit periodisch nach, sofern man nicht durch künstliches Austrocknen sich von der Konstanz der Unterlage überzeugen will. Ein Grund der Veränderlichkeit in feuchtem Zustande ist in der Wasseraufnahmefähigkeit der Gelatine wie auch in der Hygroskopizität der Unterlage gegeben. Zur Feststellung der hierdurch verursachten Größenänderung hängt man einen Streifen Film von bekannter Länge mit einem 200-Grammgewicht beschwert sechs Stunden in Wasser von Zimmertemperatur und stellt nachher die Verlängerung fest. Diese darf ebenfalls nicht größer als 1,25 pCt sein. Die Wasserbeständigkeit des Films konstatiert man, indem man ihn in Wasser von Zimmertemperatur einlegt und beobachtet, ob er sich verändert Die Festigkeit und Dehnbarkeit eines Films prüft man mit dem Schopperschen Festigkeitsprüfer, einem auch in der Papier- und Textilindustrie vielfach angewandten Apparat; die Festigkeit beträgt etwa 5—7 kg pro qmm Breite und 1/10 mm Dicke, die Dehnbarkeit 10—15 pCt. Die Geschmeidigkeit wird durch häufiges Knicken des Films, am zweckmäßigsten in einem Falzapparat, bestimmt. Zur genauen Feststellung beider Daten muß man außerdem noch unbedingt einen praktischen Versuch anstellen. Die Unentflammbarkeit des Kinofilms wird festgestellt, indem man ein Probestück im Kinematographen den Strahlen der Projektionslampe aussetzt. Ohne Bild darf der Film sich in dem Fenster nicht verändern, und nur wenn man auf ihn die Kegelspitze der Lichtstrahlen einwirken läßt, darf diese stecknadelgroße Stelle ausbrennen, ohne daß weitere Stellen in Mitleidenschaft gezogen werden. Ein mit Bild versehener Streifen schmilzt im Fenster aus, dieser Vorgang darf aber nicht mit Flammenerscheinungen verbunden sein. Durch die absolute Genauigkeit der Perforation ist eine tadellose Vorführung in der Hauptsache bedingt. Denn das nachfolgende Bild soll genau an demselben Platze stehen, an dem sich das vorhergehende befand. Auch die Feststellung der Gleichmäßigkeit der Perforation ist für ein tadelloses Projizieren von größter Wichtigkeit. Schließlich werden noch die photographischen Eigenschaften eines Kinofilms geprüft zur Feststellung von Schleiern, elektrischen Entladungen und durch Staub hervorgerufenen Verunreinigungen. Der Positivfilm soll eine Empfindlichkeit haben, die der von gewöhnlichen Diapositivplatten gleichkommt, der Ton des Bildes soll schwarz sein und der Diapositivfilm soll sich in bekannter Weise tonen und kolorieren lassen.

Desinfektionswirkung des Linoleums. In einem Aufsatze Hygiene der Seekriegsverletzungen (Aprilheft 1913 der Marine-Rundschau) weist Marine-Oberstabsarzt Dr. zur Verth auf die keimtötende Wirkung gewisser Anstrichfarben, besonders der mit Leinöl angesetzten Farben hin. Noch nachhaltiger als die keimtötende Kraft der Leinölfarben ist die selbsttätige Desinfektionswirkung des Linoleums, eines Deckbelags der bei den meisten Kriegsmarinen unter Deck fast ausschließlich verwendet wird. Bitter fand, daß auf Linoleum sogar die widerstandsfähigen Staphylokokken innerhalb eines Tages zugrunde gehen. Zum Unterschied von den Leinölfarben läßt die keimtötende Kraft des Linoleums, das ja neben Kork aus sehr viel Leinöl besteht, anscheinend überhaupt nicht nach. Viele Keimhaltsbestimmungen, die Bitter auf stark begangenen, alten Linoleumfußböden frühmorgens vornahm, haben meist völlige Keimfreiheit ergeben. Eiterkokken wurden niemals gefunden. Linoleum erscheint also aus hygienischen Gründen als Deckbelag besonders geeignet.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

70 d M. 43849. Verschluß-, Auftrags- und Verteilungsvorrichtung für Klebstoffbehälter und Gefäße für andere dicke Flüssigkeiten, bei welcher der Verschluß durch eine Kugel gebildet ist. — Rotax Büroartikel Gesellschaft m. b. H., Charlottenburg — 27. II. 11.

29 a. M. 47972 Vorrichtung zum ununterbrochenen Spinnen künstlicher Fäden, durch welche gleichzeitig alle vollen Spulen von Hand ausgerückt und die aufzuspulenden Fäden auf die leeren, in Umdrehung versetzten Spulen übergeführt werden. — Jean Manquat, Lyon Frankr. 25. V. 12.

29 b. W. 38049. 39808. 40492. — Verfahren um Bastfasern, wie Jute usw. wollig und glänzend zu machen. — L. de Wolf-Wante in St. Nicolas, Waes. — 8. IX. 11., 23. XII. 11., 7. IX. 12.

38 h. M. 49303. Einrichtung zur Imprägnierung von Holz und porösen Stoffen unter Druck mit Salzen von Metallen, welche die metallenen Gefäße angreifen. — Dr.-Ing. Friedrich Moll, Berlin-Südende. — 16. X. 12.

39 b. B. 68362 Verfahren zur Verbesserung der durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 2. VIII. 12.

39 b. F. 35518 Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten. — Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. Leverkusen b. Cöln und Elberfeld. — 15. XI. 12.

39 a. B. 61765. Vorrichtung zur Herstellung von Films oder Bändern aus in flüchtigen Lösungsmitteln gelösten Massen, beispielsweise Zelluloid. — Benno Borzykowski, Charlottenburg. — 28. I. 11.

22 h. E. 17039. Verfahren zur Herstellung von Azetylzelluloselösungen; Zus. z. Pat. 254385. — Dr. Arthur Eichengrün, Berlin. — 7. VI. 11.

22 i. K. 52326. Klebmittel zum Befestigen von Linoleum u. dgl. auf Fußböden. — Otto Kossack, Düsseldorf. — 19. VIII. 12.

29 b. B. 69990 Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viskose. — Benno Borzykowski, Charlottenburg. — 21. XII. 12.

39 a. K. 52640 Verfahren zur Befestigung von Metallkörpern und Zelluloidgegenständen. — Leopold Kraus, Berlin. — 20. IX. 12.

39 b. F. 32055 und F. 34530. Verfahren, um das Klebrigwerden bezw Verharzen der durch Polymerisation von Butadien, seinen Homologen und Analogen, mit Ausnahme des Isoprens, erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln und Elberfeld. — 23. III. 11. bezw. 25. V. 12.

Erteilungen:

22 g. 261203. Verfahren zur Erzeugung eines Reinigungsmittels für Tapeten, Zimmerdecken und Wände, Gobelins usw. Wilhelm Wentzel, Frankfurt a. M. — 24. VIII. 12.

22 h. 261403. Verfahren zur Verhütung des Gerinnens von Holzöl beim Erhitzen. — Fa. A. Beringer. Charlottenburg. — 27. IX. 12.

38 h. 261240. Verfahren zum Trocknen von Holz und anderen feuchten Gegenständen. — Dr. Eduard R. Besemfelder. — 1. IV. 10.

39 b. 261241. Verfahren zur Herstellung elastischer Stoffe von den Eigenschaften des Kautschuks. — Willi Ernst Reeser, Amsterdam. 20. I. 12.

12 o. 261642. Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit zwei konjugierten Doppelbindungen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 24. XII. 11.

12 o. 261876. Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln und Elberfeld. — 31. V. 12.

29 b. 261931. Verfahren zur Behandlung von Faserstoffen zur Vorbereitung für den Spinnprozeß und zur Herstellung von Papierstoffen. — Louis Peufaillit, Asnières, Seine. Frankr. — 25 II. 11. 28. II. 10.

8 l. 261921 Verfahren zur Herstellung gummierter Stoffe. — Dipl.-Ing. Erik Mündel und August Kurpneek. Riga, Rußl. — 4. I. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien) Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

1. Juli 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 13

Einige Bemerkungen über künstliches Leder.*)

Von René Madru.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Lederversuchsstation in Paris.

Die in Paris erscheinende technische Rundschau „Le Cuir“ wendet sich in ihrer Nummer vom 15. Januar dieses Jahres gegen eine von seiten der französischen Armee ergangene Bestellung auf ungefähr 200 000 aus Kunstleder gearbeitete Montierungsstücke. —

Soll Leder nach und nach abgeschafft werden? Sollen mehr oder weniger künstliche Ersatzstoffe (Pseudoleder) das altgewohnte Material verdrängen, dessen sich der Mensch von jeher bei seiner Arbeit, im Krieg und im Frieden, bediente, und das ihm stets gute Dienste leistete?

A priori scheint es, daß echtes Leder in seinen Eigenschaften überhaupt nicht ersetzt werden könnte. Ein alter Gerber wird mit berechtigtem Stolz sagen, daß seine in Gruben gegerbte Ware völlig unübertrefflich sei. — Trotz seines relativ geringen spezifischen Gewichts ist Leder außerordentlich widerstandsfähig und dabei doch geschmeidig; obgleich es die massive Struktur des Kautschuk, die der Luft keinen Zutritt gestattet, nicht besitzt, ist es fast undurchdringlich; wiewohl es einer sehr leicht verwesbaren Substanz entstammt, vermag es doch der Fäulnis in hohem Maße zu widerstehen. Solche Eigenschaften sind im allgemeinen auch den künstlichen Ersatzstoffen eigen und haben deren Verwendung an Stelle von echtem Leder ermöglicht. Für die einzelnen Fälle der Praxis werden in der Regel nur bestimmte Eigentümlichkeiten des Leders besonders ausgenützt. Bei Riemen verlangt man Widerstandskraft gegen Zug, bei Sohlen Widerstand gegen Abnutzung durch Reibung, sowie Wasserdichtheit; Bandagen für Pneumatiks müssen geschmeidig, dabei fest sein und dürfen sich nur wenig erhitzen. Wir verlangen aber beim Sohlleder keine große Biegsamkeit und auf der andern Seite kann ein nicht absolut undurchlässiger Riemen trotzdem gute Dienste tun. Es werden wohl nur in ganz seltenen Fällen alle Eigenschaften ausgenützt. Gerade dieser Umstand erlaubt nun die Anwendung spezieller Sorten von künstlichem Leder und man macht davon um so mehr Gebrauch, als Naturleder ohnehin einen beträchtlichen Handelswert besitzt. Die Behauptung indessen, daß ein auf künstlichem Wege hergestelltes Leder in allen Fällen und in gleichem Maße verwendet werden könne, wie echtes, scheint mir eine Utopie der betreffenden Erfinder zu sein. Um sich hiervon besser zu überzeugen, genügt es, die verschiedenen, bis jetzt hergestellten Produkte etwas näher zu betrachten und im folgenden soll dies in möglichst gedrängter Form geschehen.

Die künstlichen Leder lassen sich etwa einteilen in vier Gruppen:

I. Kunstleder, die als Grundlage einfache Gewebe aufweisen (Gruppe der Pegamoide),

II. Kunstleder, die aus übereinandergeschichteten, mit Hilfe von Klebstoffen verbundenen Geweben bestehen,

III. Kunstleder, gebildet aus vegetabilischen oder animalischen Fasern, die als Vliese, verfilzt, oder auf geeignete Weise aneinandergeklebt sind,

IV. Kunstleder, die durch Auswalzen gewisser plastischer Massen erhalten wurden.

Diese letzte Gruppe umfaßt eine sehr große Anzahl von Produkten. Einige Erfinder stellen eine Paste aus Lederabfällen her, andere verwenden dazu Sehnen oder Gedärme, Oele, Kautschuk, Mineralstoffe. Manche Fabrikate sind rein empirisch zusammengesetzt und scheinen von modernen Alchimisten herzurühren, ihr Wert ist oft mehr als zweifelhaft. Beim eingehenden Studium scheint es einem, als ob man des öfteren neue Präparate nur eines neuen Patents wegen hergestellt hätte, dazu bestimmt, mit einem früheren, das einigen Erfolg gezeitigt, zu konkurrieren.

Die Leder nach Art des Pegamoid sind hergestellt teils aus Papier, das mit mehr oder weniger starker Gelatinelösung und, nach dem Trocknen, mit Formalin behandelt ist, teils aus Baumwollgeweben, die einen Ueberzug aus Zelluloid, Zelluloseazetat oder Kollodium haben. Durch Zusatz einer gewissen Menge Rizinusöl ist diese Schicht geschmeidig gemacht.

Die Ersatzstoffe aus übereinandergelagerten Geweben enthalten Schichten von Baumwolle,

*) Original in Französisch, Collegium 1913. No. 517, 209.

Leinen, Jute oder anderen Textilfasern, welche untereinander mit einer klebenden Substanz verbunden sind, die gegen Wasser beständig ist. Gewöhnlich wird hierzu Kautschuk angewandt. Künstliche Schuhsohlen stellt man in folgender Weise her: Es werden mehrere Schichten von Geweben mit Hilfe von Mehl, elastischem französischen Leim und Kautschuk miteinander verbunden und zusammengepreßt. Um die Festigkeit zu vermehren und die Abnutzung zu vermindern, ist die Sohle mit Reihen versenkter, auf beiden Seiten der Sohle festgehämmerter Nieten, versehen.

Die aus verfilzten Fasern zusammengesetzten Kunstleder enthalten teils vegetabilische, teils animalische Faserstoffe. Von jenen kommen die langen Ramiefasern, die des japanischen Maulbeerbaumes, Jute-, Hanf-, Baumwollfasern, in Betracht. Sie werden ohne weitere Behandlung oder aber auch nach dem Imprägnieren mit alkalischen Laugen, Oelen, Kaliumbichromat oder anderen Stoffen, verarbeitet. Ist die Masse mit Kautschuk oder Albumin behandelt, so wird sie geformt und gepreßt. Auch Leim und Glyzerin finden hier Verwendung. — Die tierischen Fasern, welche zum Zwecke der Herstellung eines Leder-Ersatzes verfilzt werden, stammen von Sehnen, Gedärmen, Muskeln, welche in der Richtung der Fasern zerschnitten wurden. Sie werden zum Beispiel getrocknet, gekrämpelt, verfilzt, in Lösungen von Säuren oder Alkalien geschwellt, dann mit Albumin oder Seifen behandelt. Die Faserbahnen können noch mit Lösungen elastischer Harze, mit gekochten Oelen oder Firnis imprägniert werden. Noch einfacher ist es, diese Produkte nach Entfernen des Fettes zu gerben oder mineralische, wasserunlösliche Niederschläge darauf zu fixieren.

Die durch Auswalzen von Massen gewonnenen Leder sind meistenteils mit Hilfe von wirklichen Lederabfällen hergestellt. Diese Abfälle werden auf rein mechanischem Wege möglichst zerkleinert, durch Säure- oder Aetzalkalilösungen in Teigform übergeführt, mit Klebemitteln, wie wir sie bereits erwähnt haben, gemischt, gepreßt, nachdem sie entsprechend geformt wurden. Unter den hier in Betracht kommenden Bindemitteln finden wir Dextrin, Natronseifen und Zinksulfat, Albumin, das mit einer Gerbstofflösung niedergeschlagen wird, Firnis, Viskose.

Lederleinwand ist Leinwand, die mit Lederabfällen überzogen wurde; der künstliche Narben ist entweder auf das Gewebe oder auf die gegerbte Seite aufgepreßt worden. Eine Nachbildung von Gemsenleder stellt man in der Weise her, daß man Gewebe oder Papier mit Leim und Korkmehl überzieht und äußerst feine Velourfäserchen darüber streut.

Diese angeführten Arten der Fabrikation mögen genügen, eine vollständige Aufzählung würde zu weit führen.

Wir können ersehen, daß die Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders mannigfaltigster Art sind, daß aber auch kein einziges dahin führt, ein Leder zu erhalten, das man als wirklich wieder aus Lederbestandteilen aufgebaut, als regeneriert, bezeichnen könnte. Ich verstehe darunter einen Verband von Hautfasern durch eine Substanz von Albuminoidcharakter, ähnlich dem Coriin. Vor kurzem habe ich einen derartigen Versuch im Laboratorium der Lederversuchsstation zu Paris ausgeführt. Ich bin von Lederabfällen ausgegangen und habe dieselben mehrere Tage in gewöhnlichem, kaltem Wasser eingeweicht. Sodann brachte ich sie in einen Apparat mit Rührvorrichtung, der Wasser von 40° C enthielt. Das warme Wasser wurde beständig erneuert, bis dasselbe vollkommen klar blieb. Nun folgte eine lauwarme 20prozentige Sodalösung, die nach einiger Zeit bei andauerndem Rühren durch eine frische Lösung ersetzt wurde. Der Gehalt an Soda ging bis auf 5% herunter. Das Rühren setzte man solange fort, bis die Lederabfälle keine Stoffe mehr an die Sodalösung abgaben. Sie wurden alsdann in warmes Wasser gebracht, mit einer wäßrigen Lösung von Pankreatin und schließlich dann mit einer 7prozentigen Aetznatronlösung verrührt. Die Masse fühlte sich nun etwas klebrig an. Es gelang mir, bei meinen ersten Versuchen mit Hilfe einer Zange, in der Folge dann mit einem Farbenreiber, die dünnen, biegsamen Lederfasern vollständig zu isolieren. Wurden sie in ein Gefäß mit Wasser gebracht, so sammelten sie sich am Boden an und verflochten sich gegenseitig zu einer Art Filz, der zuerst zwischen den Fingern, dann auf mechanischem Wege ausgepreßt, eine biegsame Platte darstellte, welche gegen Zug erstaunlich widerstandsfähig war. Diese kleine Platte konnte gefärbt und gaufriert werden. So geben also einfach gepreßte Lederfasern ein ziemlich widerstandsfähiges Kunstleder (Cuir factice). Es bleibt nun noch übrig, um ein regeneriertes Leder zu erhalten, sie mittelst einer Substanz von Albuminoidcharakter, welche dann durch Gerbstoff, Formaldehyd, Chinon unlöslich wird, zu verbinden. Mit Versuchen zur Lösung dieser Aufgabe bin ich augenblicklich noch beschäftigt.

Der Chemiker kann künstliches Leder von echtem in den meisten Fällen durchaus leicht unterscheiden. — Wie die Untersuchung der Lederersatzstoffe im allgemeinen vorgenommen werden kann, wollen wir nunmehr kurz betrachten.

Eine oberflächliche Prüfung wird erkennen lassen, ob das Produkt Gewebe oder dergleichen zur Grundlage hat oder, ob es sich lediglich um eine Masse handelt. Wir haben gesehen, daß Gewebe oder Papier öfter mit Firnis, Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid oder Viskose überzogen sind. Sehr häufig wird man die Schichte in Alkohol-Aether auflösen können und es zeigt sich dann, ob Gewebe oder Papier als Unterlage vorhanden ist. Wünscht man zu erfahren, welche Art von Gewebe vorliegt, so zerreibt man es mit der Hand in Alkohol-Aether oder in Aceton, um die zusammenhängenden Partien zu lösen. Das Gewebe zerlegt sich so in die einzelnen Fasern und diese werden mit Hilfe des Mikroskops untersucht. Es kann weiter mit einer kochenden Natronlauge in der Stärke von 8° Bé behandelt werden, wodurch die animalischen Fasern sich auflösen, die vegetabilischen dagegen erhalten bleiben. Ist festgestellt worden, daß nur animalische Faserstoffe zugegen sind, so kocht man mit Chlorzinklösung. Löst sich nichts auf und gibt alkalische Bleilösung Schwarzfärbung, so kann man auf die alleinige Anwesenheit von Wolle schließen. Zeigt sich bei der Einwirkung der 8° Bé starken Lauge, daß sowohl vegetabilische, als auch animalische Fasern vorliegen, so behandelt man mit kochender Chlorzinklösung. Löst sich nichts auf, so beobachtet man das Verhalten zu Salpetersäure. Diese färbt die Wollfasern gelb, während die vegetabilischen Fasern weiß bleiben. (Im allgemeinen verwendet man Baumwolle bei den Kunstledersorten, welche Gewebe als Basis haben.) — Besteht der Ueberzug aus Firnis, so läßt er sich mit Alkohol-Aether und Benzin nur sehr schwer entfernen. In diesem Falle übergießt man die Probe mit Natronlauge und erhitzt auf dem Wasserbade, bis das Oel verseift ist. Mit verdünnter Salzsäure wird dann die Seife zersetzt und die Fettsäuren können gewogen werden. Die in der Deckmasse enthaltenen Mineralstoffe setzen sich während der Verseifung in der Flüssigkeit zu Boden und man kann sie nach dem Abfiltrieren quantitativ bestimmen. Sind Kautschuk

oder Guttapercha zugegen, so gibt sich dies schon beim Verbrennen des Kunstleders am charakteristischen Geruch zu erkennen. Die quantitative Bestimmung dieser Substanzen erfolgt in der Weise, daß man 5 g mit 50 ccm Toluol in einem Erlenmeyer kocht. Das Toluol wird öfter abgegossen und durch frisches ersetzt. Nach dem Abdestillieren wird der Rückstand gewogen. Man erkennt den Kautschuk an seinem Geruch beim Verbrennen und an dem passiven Verhalten gegenüber alkoholischer Natronlauge. Ist das Gewebe mit Guttapercha überzogen, so wird in derselben Weise verfahren. Guttapercha unterscheidet sich vom Kautschuk durch den Geruch beim Verbrennen, durch die geringe Elastizität, die Fähigkeit in lauwarmem Wasser zu erweichen und plastisch zu werden.

In Deckschichten, welche Rizinusöl und Nitrozellulose enthalten, lassen sich diese wie folgt erkennen. Man digeriert eine bestimmte Gewichtsmenge des betreffenden Produktes mit einer Mischung aus gleichen Teilen Aether und Alkohol. Die Nitrozellulose löst sich auf, während alles übrige am Boden des Gefäßes zur Ausscheidung gelangt. Man bestimmt dieses Unlösliche durch Filtration und Wägung. Das Filtrat wird in einer Schale zur Trockene verdampft und ebenfalls gewogen. Um den Trockenrückstand als Nitrozellulose zu charakterisieren, gibt man einige Tropfen konzentrierter Natronlauge und etwas Wasser in die Schale und kocht, wobei sich salpetersaures Natron bildet. Durch Schwefelsäure, die man nach dem Erkalten zugibt, wird Salpetersäure in Freiheit gesetzt, die man an der Blaufärbung erkennt, welche schwefelsaure Lösung von Diphenylamin hervorruft. Rizinusöl läßt sich mit einer Mischung von Alkohol-Aether ausziehen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit konzentrierter Natronlauge behandelt und die Masse soweit abgedampft, bis sie sich dunkelfärbt. Der nun entstehende weiße Rauch zeigt charakteristischen Geruch. — Ueberzüge von Viskose werden durch starke Natronlauge festgestellt, welche auf Viskose schwellend wirkt. Petroläther, Benzin, Alkoholäther lassen hier kaum eine Einwirkung wahrnehmen.

Ist das zu untersuchende künstliche Leder aus einer bestimmten Masse hergestellt, so behandelt man zunächst mit kochendem Wasser, dann mit einer Anzahl von Lösungsmitteln. Auf diese Art gelingt es, die hauptsächlichsten der in Frage kommenden Stoffe festzustellen. Durch Veraschen ermittelt man nach den gewöhnlichen Methoden die Mineralbestandteile.

Nachdem wir nun die verschiedenen Gruppen der künstlichen Leder betrachtet haben, läßt sich ihre Bedeutung besser beurteilen und wir werden sagen müssen, daß sie das echte Leder in seiner Existenz nicht bedrohen können. Den Produkten nach Art des Pegamoids fehlt die Stärke und der Stand, jenen aus übereinandergeschichteten Geweben eine gewisse Geschmeidigkeit; sie zerfasern außerdem, der Kautschuk, die Guttapercha, welche vielfach in der Komposition enthalten sind, oxydieren sich ziemlich rasch und verursachen dann, daß das Ganze bricht. Dies sind einige der Fehler, die den Ledererersatzstoffen anhaften.

Wenn ein neues Produkt mit so hervorragenden Eigenschaften auftauchen würde, daß es fast in allen Punkten mit dem echten Leder wetteifern könnte, so würde trotzdem die Lederindustrie nicht zum Verschwinden gebracht werden können. Glaubte man doch auch, daß die Gasthofbesitzer, infolge des Baues von Eisenbahnen und dem Verschwinden der Postkutschen um ihr Hab und Gut gebracht würden — der Automobilverkehr indessen trug dazu bei, daß die Geschäfte sich wieder hoben. Not macht erfinderisch. Es sei nur daran erinnert, daß wir unsere Zuckerindustrie der Kontinentalsperre verdanken. Wäre der Verbrauch an Leder durch irgendein neues Produkt ernstlich in Frage gestellt, dann würden andere Herstellungs- oder Verwendungsarten auftauchen, die für die Lederindustrie neue Erfolge brächten. Ich glaube, daß sich die Lederfabrikanten unnötig darüber aufregen, wenn das Kriegsministerium künstliches Leder kauft. Für die Bedürfnisse der Armee können auch derartige Waren in Frage kommen und eine geeignete Verwendung finden. Die Lederindustriellen werden besonders darauf zu achten haben, daß die Ersatzstoffe nicht unnötig überhand nehmen und wenn auch zufällig versucht wird, echtes Leder durch künstliche Materialien zu ersetzen, so wird in Fällen, in denen diese letzteren sich schon ihrer Natur nach nicht eignen, das echte Leder auch andauernd seinen Rang behaupten.

Die Fabrikation hohler Kautschukbälle.

Von Ingenieur P. Hoffmann, Berlin-Friedenau.

Zu den wichtigsten Massenartikeln der Kautschukindustrie gehört der Kautschukball. War dies schon zu einer Zeit der Fall, in der die Bälle im wesentlichen als Kinderspielzeug Verwendung fanden, so gilt es heutzutage infolge der zunehmenden Verbreitung des Sports in noch stärkerem Maße. Allein an Tennisbällen liegt ein sehr erheblicher Bedarf vor, um so mehr, als bei uns erfreulicherweise das deutsche Fabrikat allmählich das ausländische verdrängt, nachdem sich sowohl Sportverbände als auch das große Publikum davon überzeugt haben, daß die erstklassigen deutschen Tennisbälle in jeder Beziehung den ausländischen gleichwertig sind.

Die Herstellung der Kautschukbälle erfolgt fast ausnahmslos aus einer gezogenen Platte, etwa von $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ mm Stärke, je nach Größe und Zweck der Bälle, aus der man die zur Zusammensetzung der Bälle nötigen Stücke ausschneidet. Meist sind für einen Ball vier Teile erforderlich, welche die Gestalt eines Kreiszweiecks besitzen und an den Rändern miteinander verbunden werden. Man gestaltet die Bälle indessen auch aus zwei Platten, einer einzigen oder einem nahtlosen Schlauchstück. Nach dem Formen der Ballteile findet das Vereinigen zu einem geschlossenen Hohlkörper statt, zum Teil wird dies gleichzeitig mit der Formgebung ausgeführt. Die Hohlkörper werden sodann in Formen vulkanisiert, wodurch sie erst ihre richtige Gestalt erhalten, hierauf abgeschliffen, aufgeblasen und gefärbt, bemalt, mit Bildern oder einer Stoffumkleidung versehen oder sonst wie verziert.

Bei diesen verschiedenen Arbeiten werden mancherlei Maschinen und Vorrichtungen benutzt, immerhin aber bleibt noch vieles der Handarbeit überlassen.

Das Formen der Ballteile.

Das Ausschneiden der Teile wird unter Benutzung von Schablonen ausgeführt, an denen mit einer Schere entlang geschnitten wird. Hierbei halten die Arbeiterinnen die Schere schräg, so daß die Schnittfläche etwa unter 45 Grad gegen die Werkstückfläche geneigt ist. Dies ergibt eine verhältnismäßig breite Schnittfläche, und da in dieser die Vereinigung der Ballteile erfolgt, eine entsprechend große Haftfläche. Die bei der Handarbeit entstehenden Abweichungen der einzelnen Teile

von einander kommen für gewöhnlich nicht in Betracht, handelt es sich indessen um Tennisbälle oder andere, welche ein bestimmtes Gewicht besitzen müssen, dann muß schon bei dem Ausschneiden sorgfältig auf Gleichmäßigkeit geachtet werden und ist eine ständige Prüfung des Gewichts der einzelnen Teile unerläßlich. Wie genau hierbei gearbeitet wird, geht beispielsweise daraus hervor, daß für Tennisbälle folgende Bestimmungen eingehalten werden: Gewicht: nicht weniger als 53,15 g, nicht mehr als 56,7 g; Durchmesser: nicht weniger als 63,5 mm und nicht mehr als 65,1 mm.

Anstatt von Hand kann das Ausschneiden der Ballteile auch mittels Stanzmaschinen bewirkt werden oder man walzt den Kautschuk mit einem Kalander, dessen Walzen den Werkstücken entsprechende Gravierungen besitzen. (D. R.-P. Nr. 59331.)

Wesentlich verschieden von der bisher erläuterten Arbeitsweise ist die Formgebung der Teile, wenn der Ball aus zwei halbkugelförmigen Stücken hergestellt wird. E. A. Lejeune (D. R.-P. Nr. 14569) bedient sich hierbei einer Prägemaschine, deren Stempel eine Kautschukplatte in eine Matrize hineindrückt, so daß sie die Gestalt einer Halbkugel erhält. Damit auch hier die Haftfläche möglichst groß ist, wird der Rand der Halbkugel schräg gestaltet, indem der Stempel mit einem entsprechenden Ansatz versehen ist, der die Matrize oben abschließt. Eine ähnliche Vorrichtung von H. Hamet (D. R.-P. Nr. 125875, Oesterr. P. Nr. 5503, Amerik. P. Nr. 673982, Brit. P. Nr. 8515 v. J. 1900) ist in Figur 1 im Vertikalschnitt veranschaulicht. Auf den Säulen 1 ist eine Platte 2 beweglich, die mit Heizkanälen 3 versehen ist und eine halbkugelförmige Matrize 4 trägt. Durch die Platte 2 und bis in die Höhlung der Matrize hinein erstreckt sich ein Kanal 5, der durch eine biegsame Leitung und einen Wechselhahn entweder an eine Vakuum- oder an eine Druckluftleitung angeschlossen ist. Ueber der Platte 2 ist ebenfalls an den Säulen 1 eine Gegenplatte 6 geführt, die durch einen unter der Wirkung eines Gewichtes 7 stehenden Hebel 8 nach unten gedrückt wird, bis sie sich auf Stellringe 9 an den Säulen 1 auflegt. Die Platte 6 besitzt eine zentrale Bohrung, durch die eine mittels Schraube 10 einstellbare, an der Traverse 11 befestigte Patrize 12 hindurchtreten kann. Die Bewegung der Platte 2 erfolgt mittels einer gegen eine Rolle 13 wirkenden Hubscheibe 14. Die Wirkungsweise dieser Vorrichtung ist folgende. Befindet sich die Platte 2 in ihrer untersten Stellung, dann wird auf die Matrize 4 eine Kautschukplatte 15 aufgelegt und nunmehr die Platte 2 angehoben. Hierbei trifft sie zunächst auf die Gegenplatte 6, welche auf die Kautschukplatte 15 drückt und sie auf der Matrize festhält. Jetzt verbindet man den Kanal 5 mit der Vakuumleitung, so daß unterhalb der Kautschukplatte die Luft abgesaugt und die Platte in die Matrize hineingezogen wird. Inzwischen ist die Platte 2 mit der von ihr angehobenen Gegenplatte so weit nach oben gelangt, daß die Patrize 12 in die Matrize 4 hineintritt und die Formung des Kautschuks vollendet. Diese wird durch in die Heizkammern eintretenden Dampf erleichtert.

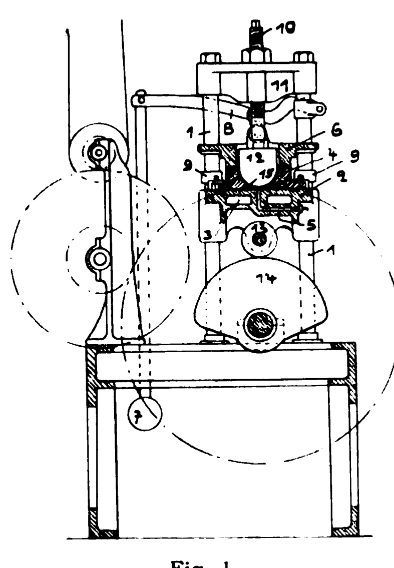


Fig. 1.

Senkt sich nach einiger Zeit die Platte 2 und nehmen die übrigen Teile ihre Anfangsstellung wieder ein, dann wird aus der Matrize 4 die fertige Halbkugel entnommen. Zur Loslösung des Kautschuks von der Form wird durch Kanal 5 Druckluft eingeblasen. Auf der Platte 2 können mehrere Formen und darüber entsprechend viele Stempel angeordnet sein, so daß bei einem Arbeitsgange der Vorrichtung eine Anzahl von Ballteilen erzeugt wird. An Stelle einer festen Patrize kann vorteilhaft eine elastische verwendet werden, die aus einem Beutel besteht, der mittels Druckluft aufgebläht wird. Eine weitere sehr einfache Ausführungsform ist in Figur 2 abgebildet. Die Gegenplatte 6 ist nur mit einer feinen Bohrung 16 versehen, der mittels einer biegsamen Leitung 17 Druckluft zugeführt werden kann. Dies geschieht, sobald die Matrize 4 mit der auf ihr liegenden Kautschukplatte 15 bis an die Platte 6 heranbewegt ist. Die aus Bohrung 16 herausströmende Druckluft treibt nunmehr den Kautschuk in die Matrize und preßt ihn gegen die Formwandung, wobei gleichzeitig durch Kanal 5 die Luft aus der Matrize abgesaugt wird.

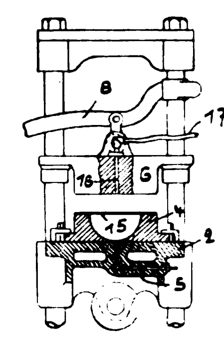


Fig. 2.

Das Vereinigen der Ballteile.

Bevor das eigentliche Vereinigen der Ballteile vorgenommen werden kann, sind noch verschiedene unbedingt nötige Vorarbeiten auszuführen. Hierzu gehört zunächst das Anbringen eines Pfropfens im Innern des Balles, der bei dem späteren Aufblasen eine wichtige Rolle zu spielen hat. Er besteht aus einem zylindrischen Stück Kautschukmasse, die nur so wenig Schwefel enthält, daß sie noch nach der Vulkanisation weich ist, so daß der durch das Einstechen der Nadel der Aufblasevorrichtung gebildete Kanal beim Zusammendrücken des Pfropfens wieder geschlossen wird, weil die Masse noch eine gewisse Klebrigkeit besitzt. Dieser Pfropfen wird aus einem gespritzten Strang hergestellt, der von Hand oder maschinell in etwa zentimetergroße Stücke geschnitten wird, welche auf einem Ballteil mittels Kautschuklösung aufgeklebt werden. Weiterhin muß in den Ball noch das Aufblähmittel eingebracht werden, das bei der Vulkanisation den Kautschuk gegen die Formwandungen preßt, so daß er Kugelgestalt annimmt. Dieses Aufblähmittel wird in fester Form, als Paste oder Flüssigkeit oder in Kapseln verwendet, es besteht aus verschiedenen Stoffen, die bei der Vulkanisiertemperatur verdampfen oder dissoziieren. Hauptsächlich benutzt man kohlensaures Ammonium, Wasser, Alkohol, Aether, Natriumbikarbonat und Weinsteinsäure oder Kalziumkarbid und Wasser in besonderen Kapseln sowie ein Gemisch aus salpetrigsaurem Natron und Chlorammonium, das sich unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt (D. R.-P. Nr. 45381). Endlich müssen die Haftflächen derart vorbereitet sein, daß sie sich gut verbinden. Man streicht sie hierzu mit Kautschuklösung ein, welche vor dem Vereinigen gut getrocknet sein muß. Bei der Handfabrikation wird meist folgendermaßen verfahren: Die Arbeiterinnen legen die ausgeschnittenen Stücke zu je vier hintereinander in mehreren Reihen auf einen mit Zinkblech belegten, eventuell etwas angewärmten Tisch, kleben nunmehr auf einen der hintereinanderliegenden Teile einen Pfropfen auf, streichen die Ränder mit Kautschuklösung ein und beginnen sodann mit der Vereinigung der vier Teile eines Balles. Hierzu werden die Teile von einer Spitze bis zur anderen allmählich mit ihren Rändern aneinandergedrückt, in derselben Weise wird an das zweite, das dritte und schließlich das vierte

angefügt. Bevor jedoch der Ball völlig geschlossen ist, wird eine abgemessene Menge des Blähmittels eingefüllt. Bei Verwendung einer Paste kann man diese schon vorher auf einen der Ballteile, etwa den mit dem Pfropfen, aufbringen.

Zur Vereinigung halbkugelförmiger Ballteile benutzt A. Hamet die Vorrichtung gemäß Figur 3. (D. R.-P. Nr. 123470, Österr. P. Nr. 5539, Amerik. P. Nr. 674061, Brit. P. Nr. 8663 v. J. 1900.) Die eine Ballhälfte nimmt

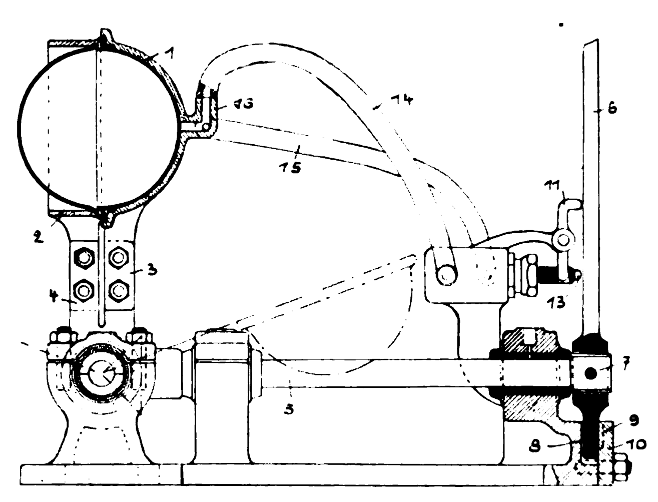


Fig. 3.

eine halbkugelige Schale 1 auf, während die andere sich in einem Ring 2 befindet, dessen Bohrung um ein Geringes kleiner ist als der Durchmesser des Balles. Der Arm 3 der Schale 1 sitzt auf einer Hohlwelle, welche die des Armes 4 des Ringes 2 umgibt. Beide Wellen tragen Kegelräder, die in ein Rad auf der Welle 5 eingreifen, letztere wird durch einen Hebel 6 gedreht. Dieser Hebel kann aus seiner Mittelstellung, in der er sich in der durch die Achse der Welle 5 gehenden Vertikalebene befindet, nach links und nach rechts gedreht werden und ist in seinen beiden Endstellungen gegen die Schale 1 hin schwenkbar, da er mit der Welle 5 lediglich durch einen Stift 7 verbunden ist, um den er sich drehen kann und in den Endstellungen der Führungsansatz 8 in Aussparungen 9 der Führung 10 treten kann. Zu beiden Seiten der Welle 5 sind zwei Ventilgehäuse angeordnet, derart, daß sich der Hebel 6 in der einen Endstellung vor dem Hebel 11 eines Vakuumventils befindet, in der anderen Endstellung dagegen vor dem Ventilkolben 13 eines Druckluftventils. Die Kammer des ersteren steht durch Schlauch 14, die des letzteren durch Schlauch 15 mit einem Dreiwegestück 16 an der Schale 1 in Verbindung. Dreht man den Hebel 6 in die eine Endstellung, dann werden Schale 1 und Ring 2 von einander entfernt, erstere kommt in die gestrichelte eingezeichnete Stellung und letztere in die gleiche auf der entgegengesetzten Seite der Wellen der Arme 3 und 4. Nunmehr werden in die Schale und in den Ring zwei halbkugelförmige Ballteile eingelegt, deren bei der Vereinigung einander berührende Ränder mit Kautschuklösung eingestrichen sind. Hierauf wird Hebel 6 gegen Ventilhebel 11 geschwenkt, so daß die Vakuumleitung 14 geöffnet und der Ballteil in die Schale 1 hineingesaugt wird. Durch das sodann folgende Weiterdrehen des Hebels 6 werden die Arme 3 und 4 gegen einander bewegt, bis sie völlig aufeinander liegen. Diese Lage wird bei der Endstellung des Hebels 6 erreicht, bei der er sich vor dem Kolben 13 befindet. Nunmehr öffnet man durch Drehen des Hebels 6 um den Stift 7 das Druckluftventil, so daß die in die Schale 1 eintretende Druckluft die beiden Ballteile durch den Ring 2 hindurch nach außen treibt. Da der Ring 2 wie erwähnt eine etwas kleinere Bohrung besitzt als dem Balldurchmesser entspricht, wird bei dem Hindurchtreiben des Balles durch den Ring ein starker Druck auf die Zusammensetzungsstelle ausgeübt, so daß eine sichere Vereinigung der beiden Teile erreicht wird.

Vorrichtungen zum Formen und Vereinigen von Ballteilen.

Außer den bisher erwähnten Vorrichtungen, mit denen entweder nur das Formen oder das Vereinigen der Ballteile vorgenommen wird, ist noch eine Anzahl von Vorrichtungen bekannt und im Gebrauch, welche beide Arbeiten ausführen. Ein Beispiel hierfür ist die Vorrichtung von G. L. Hille, die in Figur 4 dargestellt ist. (D. R.-P. Nr. 65163, Amerik. P. Nr. 482088, Brit. P. Nr. 1053 v. J. 1892.) In einer Führung 1 des

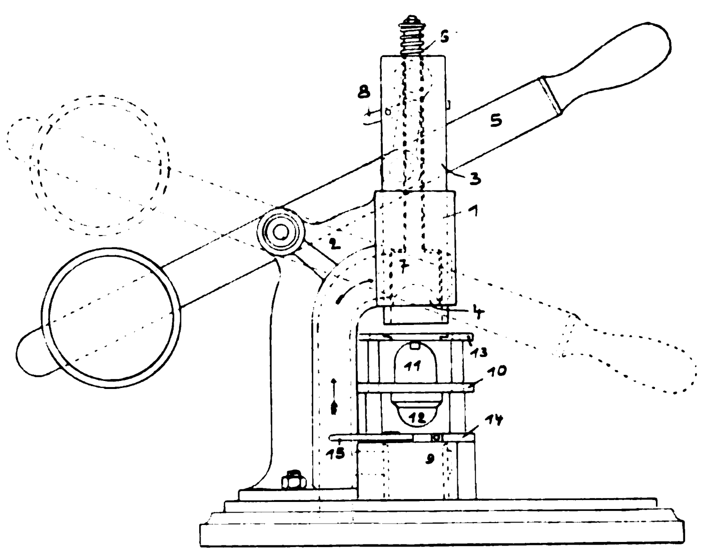


Fig. 4.

Gestells 2 ist ein Kolben 3 beweglich, der unten mit einer halbkugelförmigen Ausdrehung 4 versehen ist. Er wird durch den Hebel 5 aufwärts und abwärts bewegt und enthält einen unter der Wirkung einer Feder 6 stehenden Auswerfer 7, der in Tätigkeit tritt, wenn ein Hebel 8 bei der Abwärtsbewegung des Kolbens 3 auf das Gestell 2 auftrifft. Unterhalb des Kolbens 3 ist eine rohrförmige Matrize 9 befestigt, zwischen dieser und dem Kolben befindet sich eine von federnden Stützen getragene Platte 10, an welcher oben und unten je eine Patrize 11 und 12 sitzt. Ueber ersterer ist noch eine Tragplatte 13 vorgesehen, welche ebenfalls auf federnden Stützen ruht. Der obere Rand 14 der Matrize 9 enthält eine Klemmvorrichtung, welche aus einem anspannbaren Stahlband oder verstellbaren Klemmbacken besteht und mittels eines Hebels 15 geöffnet und geschlossen werden kann. Das Gestell 2 ist hohl ausgebildet und dient zur Zuführung von Dampf oder heißer Luft zum Kolben 3 und zur Matrize 9. Zur Herstellung eines Balles wird eine Kautschukplatte auf den Rand 14 und eine zweite, die mit dem bekannten Pfropfen versehen ist, auf die Tragplatte 13 aufgelegt. Bei der nunmehr folgenden Abwärtsbewegung des Kolbens 3 wird zwischen Matrize 4 und Patrize 11 einerseits sowie zwischen Patrize 12 und Matrize 9 andererseits je eine Ballhälfte geformt. Durch entsprechende Ausbildung der Formteile wird erreicht, daß beide Ballteile mit ihren Rändern ineinanderpassen. Hebt man nunmehr den Kolben 3 an, so bleibt die eine Ballhälfte in der Matrize 4 und die andere in der Matrize 9 sitzen. Die Platte 10 mit den beiden Patrizen ist nun derart angeordnet, daß sie zur Seite aus der Bahn des Kolbens 3 herausgeschwenkt werden kann. Dies wird nach der Formung der Ballteile ausgeführt und sodann der Kolben 3 nochmals herabgedrückt, bis die beiden Kautschukteile zusammentreffen.

Vorher ist jedoch die Berührungsfläche der beiden Teile mit Kautschuklösung in der üblichen Weise eingestrichen worden. Bei der Abwärtsbewegung des Kolbens trifft der Hebel 8 auf das Gestell 2, der Auswerfer 7 wird vorbewegt und preßt den in der Matrize 4 sitzenden Ballteil in den in der Matrize 9 befindlichen hinein. Hierauf wird durch Drehen des Hebels 15 die in der Platte 14 angeordnete Klemmvorrichtung angespannt, so daß auf die Verbindungsstelle der beiden Ballteile ein erheblicher Druck ausgeübt wird. Vor der Vereinigung der Ballteile ist natürlich in das Innere des Balles das erforderliche Blähmittel eingebracht worden.

Da das Ineinanderstecken der Ballhälften nicht selten Unzuträglichkeiten ergibt, es entstehen leicht Falten, außerdem kann der Druck auf die Verbindungsfläche der Teile nicht sehr gesteigert werden, weil der hierzu nötige Gegendruck im Innern des Balles fehlt, ist man dazu übergegangen, die Ballteile mit flanschartigen Rändern zu versehen, die beliebig stark gegen einander gepreßt werden können, bei der während der Vulkanisation erfolgenden Aufblähung des Balles aber fast vollständig in das Innere der Wandungen zurücktreten. Eine Vorrichtung dieser Art von E. Meyer (D. R.-P. Nr. 84957, Brit. P. Nr. 19258 v. J. 1894) zeigt Figur 5. Die eine Matrize 1 ist an der Traverse 5 der Presse befestigt, während die zweite Matrize 2 auf der Stange eines im Luftzylinder 4 beweglichen Kolbens 3 sitzt und in einem Zylinder 11 geführt ist. Die Matrizen stehen durch Kanäle 6 und 7 mit einer Vakuumleitung 8 in Verbindung, der Zylinder 4 ist an eine Vakuumleitung 9 und eine Luftleitung 10 angeschlossen, unterhalb der Matrize 1 befindet sich eine zur Seite drehbare Halteplatte 12 für die in die obere Matrize einzubringende Kautschukplatte. Ist diese Platte auf den Halter 12 aufgelegt und eine zweite auf die Matrize 2, so öffnet man den Hahn der Vakuumleitung 8 und der Kautschuk wird in die Matrizen hineingezogen und nimmt deren Gestalt an. Hierauf schwenkt man den Halter 12 zur Seite und öffnet den Hahn der Leitung 9, wodurch der

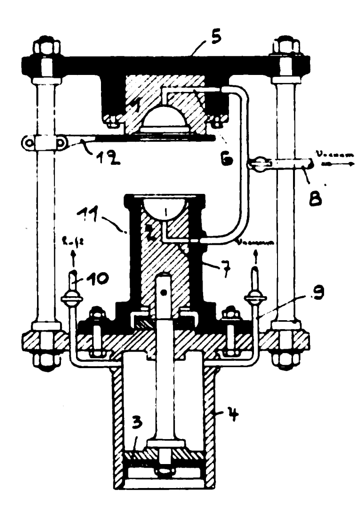


Fig. 5.

Kolben 3 in den Zylinder 4 hineinbewegt und die Matrize 2 gegen Matrize 1 gedrückt wird unter entsprechender Zusammenpressung der in den Ausdrehungen der Matrizen liegenden flanschartigen Rändern der Ballteile. Durch Schließen der Leitung 9 und Oeffnen der Luftleitung 10 wird der Raum über dem Kolben 3 mit der Außenluft in Verbindung gebracht und der Kolben sowie die Matrize 2 bewegen sich abwärts. Da der Kanal 7 bei der Aufwärtsbewegung der Matrize 2 von der Vakuumleitung 8 abgeschlossen wird und schließlich über die Führung 11 hinaustritt, kann Luft unter die Ballhälfte in der Matrize 2 gelangen, so daß der geformte Ball in dieser nicht sitzen bleibt und ohne weiteres aus der Maschine entfernt werden kann.

Auf demselben Prinzip des Einsaugens und Aneinanderpressens der Ballhälften beruht die Vorrichtung der Helsingborgs Gummifabriks Aktiebolag (D. R.-P. Nr. 245725, Oesterr. P. Nr. 45360, Brit. P. Nr. 2891 v. J. 1910, Franz. P. Nr. 412649). Hier ist in zwei durch ein Scharnier g (Figur 6) miteinander ver-

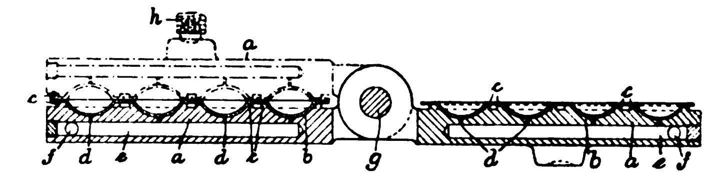


Fig. 6.

bundenen Formplatten a eine größere Anzahl von Formräumen b vorgesehen, die zur Bildung des Flansches von Eindrehungen c umgeben sind. Das Innere der Formplatten durchziehen Kanäle e, die an eine Vakuumleitung f angeschlossen sind und durch feine Bohrungen d mit den einzelnen Formräumen in Verbindung stehen. Sind auf die beiden Platten a die Kautschukplatten aufgelegt, so wird der Kautschuk in die Höhlungen hineingesaugt. Nun klappt man unter Aufrechterhaltung der Ansaugung die beiden Platten aufeinander, vgl. die strichpunktiert angedeutete Stellung, und preßt sie mittels einer Schraube h oder einer ähnlichen Einrichtung fest zusammen, so daß die Ballteile aneinander haften. Hierauf stellt man die Saugleitung ab, entfernt die Formen voneinander und schneidet die einzelnen Bälle, welche infolge des zwischen den Formräumen liegenden Materials zusammenhängen, auseinander. Hierzu bedient man sich eines Ausstanzeisens, das auf die Formplatten aufgesetzt wird.

(Fortsetzung folgt.)

Die Zelluloidfabrik der Sakai-Zelluloid-Gesellschaft zu Sakai in Japan.

Von F. C. Axtell. — Deutsch von Dr. Bernhard Pleus. (Schluß.)

Salpetersäureanlage. — In Japan ist konzentrierte Salpetersäure kein Handelsartikel; daher war es, um einen Vorrat zu sichern, notwendig, eine Anlage für ihre Fabrikation einzurichten. Eine doppelte Guttmann-Batterie mit einigen Abänderungen des Verfassers wurde im Gebäude F (siehe die Fig. 1 und 4) aufgestellt. Diese Anlage hat eine Leistungsfähigkeit von etwa 2250 kg Säure, enthaltend 90 bis 95% HNO_3 pro Tag von 24 Stunden. Das Haus enthält auch Behälter und Apparate zur Lagerung von Schwefelsäure und zur Herstellung von Mischsäure. Die Rauch- und Dampfkanäle sind mit säurefesten Ziegeln gefüttert und führen zu einem Turm von kreisrundem Querschnitt, welcher 21 m hoch und mit einem dicken säurefesten Rohr von 61 cm Durchmesser ausgekleidet ist. Die erzeugte Mischsäure wird mittels Luftdrucks durch eine Eisenrohrleitung auf eine Entfernung von 900 m nach dem Hause Nr. 1 (dem Nitrierhause) getrieben.

Nitrierhaus. — Das Gebäude Nr. 1 (siehe die Fig. 1 und 4) ist zur Nitrierung von Seidenpapier und zum Waschen und Mahlen der entstehenden Nitrozellulose bestimmt. Das Haus besteht aus zwei Teilen, dem Hauptgebäude und dem Anbau. Das Hauptgebäude hat zwei Stockwerke, während der Anbau ein erstes Stockwerk und einen Keller hat. Im Erdgeschoß des Hauptgebäudes ist der nach Norden gelegene Raum zur Lagerung und Mischung von Säuren eingerichtet, während der nach Süden gelegene Raum die Filterpressen, mittels deren das zum Waschen der Nitrozellulose gereinigt wird, zwei 2 m lange Exhaustorflügel aus Aluminium, eine Pumpe und ein Behälter zum Vorrätighalten warmen Wassers zum Temperieren der Nitriersäuren, Hilfssäurebehälter und eine Zentrifuge zum Absondern der verbrauchten Säuren von der Nitrozellulose enthält. In dem oberen Stockwerk dieses Gebäudes ist ein Raum für die Aufbewahrung und

Vorbereitung des zu nitrierenden Seidenpapiers bestimmt, ein anderer Raum wird zum Abwägen der Säuren für das Mischen benutzt, während der hinterste Raum den Nitrierapparat enthält, welcher so eingerichtet ist, daß alle Operationen mechanisch ausgeführt werden, so daß weder ein Hantieren mit der Säure noch mit dem Papier erfolgt.

Die gegenwärtige Leistungsfähigkeit der Anlage beträgt 122 kg Nitrozellulose pro Stunde. Der ganze Nitrierapparat ist in einem Raum enthalten, der nur 5,5×6,1 m mißt. Der Nitrierraum ist so eingerichtet, daß darin ein etwas unter Atmosphärendruck liegender Luftdruck unterhalten wird, und alle Dämpfe unmittelbar nach ihrem Entstehen durch geeignete Leitungen mittels der beiden Exhaustorflügel, die in dem darunterliegenden Stockwerk untergebracht sind, entfernt, und durch die Steinzeug-Absorptionstürme außerhalb des Gebäudes geleitet werden. Die Nitrozellulose wird von der überschüssigen Säure mittels der Zentrifuge getrennt, wird dann in eine große Menge Wasser getaucht und geht mit dem überfließenden Wasser in die bleiausgeschlagenen, im ersten Stockwerk des Anbaus dieses Gebäudes belegenen Behälter über. Jeder dieser Tanks hat ein Fassungsvermögen von etwa 90 kg Nitrozellulose, und wenn einer gefüllt ist, so wird das Steinzeugrohr, welches von dem Tauchbehälter in dem oberen Stockwerk herunterführt, umgelegt, so daß es sich in den anderen von diesen Behältern entleert. Die in dem vollen Behälter enthaltene Nitrozellulose wird dann roh gewaschen, das Wasser abgezogen und das Produkt in andere Waschbottiche übergeführt, in denen es weitergewaschen und bis zur völligen Neutralität behandelt wird. Diese Waschbottiche sind 4,5 m lang und 1,5 m breit und enthalten Wasser bis zu einer Höhe von 1 m, wenn sie gefüllt sind. Sie sind mit großen mechanischen Rührern versehen und gleichen im Aussehen den in den Papiermühlen gebrauchten Ganzzeugholländern. Das erste Stockwerk des Anbaus enthält drei von diesen Waschholländern, außer den beiden bleiausgeschlagenen und für das erstmalige Waschen benutzten Behältern, und im Kellergeschoß sind fünf weitere untergebracht.

In dem Raume im ersten Stockwerk am Nordende des Anbaus ist der Mahlholländer aufgestellt, mittels dessen die Nitrozellulose zu einer grobfaserigen Pülpe zermahlen wird. Sie wird dann in einen Fülltrichter vor den Mahlholländer geworfen. Dieser Trichter ist mit Siebwänden versehen, durch welche der Ueberschuß an Wasser aus der Pülpe gezogen wird. Der Mund des Fülltrichters befindet sich im Kellergeschoß. In diesem Kellergeschoß sind drei Pülpe-Zentrifugen aufgestellt, deren Körbe hochgezogen und mittels eines Laufkarrens nach der Mundöffnung des Fülltrichters gefahren werden, wo sie mit Pülpe gefüllt, in geeigneter Weise gepackt, geordnet und zu den Triebstöcken zurückgefahren werden, worauf das Wasser abgeschleudert wird. Die Pülpe wird dann aus den Kästen in große mit Zink ausgeschlagene Kisten umgepackt, die, wenn sie gefüllt sind, mittels eines Rollwagens nach einem hydraulischen Fahrstuhl gebracht, in das erste Stockwerk gehoben und nach Haus Nr. 2 überführt werden.

Die überschüssige Säure, die von der Nitrierung herrührt, wird nach der Abscheidung durch die Säurezentrifuge in die Behälter zurückgeleitet, in denen sie aufgefrischt oder verstärkt wird, und unmittelbar wiederbenutzt, so daß keinerlei Abfallsäure erzeugt wird.

Mischen, Pressen und Trocknen. — Das Haus Nr. 2, in welchem diese Arbeiten ausgeführt werden, ist innen 9 m breit und 24,5 m lang und besitzt ein Erd- und ein Kellergeschoß, die jedes vermittelst durchgehender Feuermauern in drei Räume geteilt sind. Im Erdgeschoß, in dem Raume am südlichen Ende, sind zwei Mischmaschinen aufgestellt, in denen die gemahlene Nitrozellulose, wie sie aus dem Hause Nr. 1 erhalten wird, mit Kampfer und anderen Ingredienzien je nach Erfordernis vermischt wird. Diese Mischung wird dann nach dem mittleren Raume dieses Stockwerks gebracht, wo sie mittels automatischer Kuchenpressen nach eigenem Entwurf zu dünnen Kuchen gepreßt wird, die Kuchen messen etwa 51 cm im Quadrat und 0,9 cm in der Dicke. Diese Kuchen werden dann in einen zusammenschiebbaren Bronzerahmen gebracht, Absorptionspolster und Tobin-Bronzeplatten werden zwischen die Kuchen gelegt, bis der Rahmen gefüllt ist; der so gebildete Stoß Kuchen hat ungefähr 1,25 m Höhe. Der gefüllte Rahmen wird dann geschlossen, in eine große hydraulische, ebenfalls selbst entworfene Presse eingeführt, die imstande ist, einen Gesamtdruck von 1500 Tonnen auszuüben; der Druck wird allmählich angewandt, und das in der Mischung enthaltene überschüssige Wasser wird ausgepreßt. Die Form wird dann aus der Presse entfernt, und die Kuchen werden dann zunächst in hydraulische Pressen in dem dritten oder nördlichen Raume des Erdgeschosses gebracht, es wird Löschpapier zwischen die Kuchen gelegt, Druck gegeben, und die Massekuchen werden in dieser Presse 24 Stunden liegen gelassen unter mehrmaligem Wechsel des Löschpapiers. Das für diesen Zweck verwandte Papier wird durch Hindurchlaufenlassen durch eine automatische Trockenmaschine getrocknet, die im Keller dieses Gebäudes steht, in der es vollständig und schnell trocknet, worauf es wieder in das obere Stockwerk zurückgebracht wird. In diesem Hause wird alles Material mittels Deckenlaufkarren bewegt, die auf I-Trägerschienen laufen, die Aufzüge haben eine Leistungsfähigkeit von 2 Tonnen. Die einzige elektrische Kraft, welche in diesem Gebäude erforderlich ist, ist diejenige, welche zum Antrieb der Mischmaschinen und des mit den Papiertrocknern verbundenen Ventilators gebraucht wird. Diese Motoren gehören dem vollständig geschlossenen Typ an und stehen im Keller; die Bewegung wird auf die Mischmaschinen mittels senkrechter Achsen übertragen.

Körnung. — Nachdem die oben beschriebene Mischung genügend getrocknet ist, werden die Kuchen nach dem Gebäude Nr. 7 gebracht. Dieses Gebäude mißt 4,5 m×6 m im Grundriß und enthält ein erstes Stockwerk und ein Untergeschoß. Das erste Stockwerk oder Grundgeschoß ist in zwei Räume von 3 m×4,5 m Größe geteilt, in denen zwei Maschinen zur Ueberführung der Materialkuchen in körnige Beschaffenheit stehen. Diese Operation ist unter gewöhnlichen Umständen etwas gefährlich, aber im vorliegenden Falle ist praktisch alle Feuers- oder Explosionsgefahr beseitigt durch die Anwendung von Maschinen und Hilfsmitteln von besonderer Konstruktion. Die Motoren, welche die Maschinen treiben, stehen in dem Untergeschoß, aber sie werden von dem Obergeschoß aus kontrolliert, in welchem die Maschinen stehen.

Digerieren und Umwandeln (Gelatinieren). — Bis zu diesem Zeitpunkt ähnelt das Produkt in seiner physikalischen Erscheinung etwas den Holzbreikuchen. Es besteht aus einer innigen Mischung von Nitrozellulose, Kampfer und anderen Substanzen, wie sie hinzugefügt werden können, um die Art und Qualität des gewünschten Materials zu erzeugen, und es ist nun fertig zur Umwandlung in Zelluloid. Zu diesem Zwecke wird es nach dem Gebäude Nr. 4 (Fig. 1) übergeführt. Dieses Gebäude besteht aus einem Erdgeschoß und einem Untergeschoß, mißt im Grundriß 9×24 m, und jedes Geschoß ist durch feuersichere Quermauern in vier Räume geteilt. In dem ersten Stockwerk enthält der nördliche Raum zwei Mischmaschinen, die von zwei im Grundgeschoß stehenden Motoren angetrieben werden. Die gekörnte Mischung wird in diese Maschinen eingebracht, das richtige Gewicht an Alkohol zugegeben,

und die Mischung geknetet, bis der Alkohol vollständig vermengt ist, worauf die Masse in luftdichte Behälter gebracht wird, in denen man das Digerieren ungefähr vierundzwanzig Stunden fortschreiten läßt. Am Schlusse dieser Zeit wird die Masse in Walz- und anderen Maschinen von besonderer Bauart verdichtet. Diese Maschinen sind in drei feuersicheren Räumen in diesem Gebäude enthalten und werden durch vertikale Motoren getrieben, die im Untergeschoß stehen und von den Maschinenarbeitern kontrolliert werden. Das Endergebnis dieser Operation ist Rohzelluloid in dicken Tafeln, in welcher Beschaffenheit es nach dem Gebäude Nr. 3 übergeführt wird.

Schweißen und Schneiden. — In diesem Gebäude (Nr. 3) werden die Tafeln des Rohmaterials, wie sie aus dem Hause Nr. 4 erhalten werden, in Sektionsstahlformen gelegt, indem soviel Tafeln, wie zur Herstellung eines Kuchens von dem gewünschten Gewicht erforderlich sind, angewandt werden. Nach dem Schließen werden drei von diesen Formen mittels elektrischer Krane in jede der beiden Schweißpressen eingeführt. Jede dieser Pressen ist fähig einen Druck von 300 Tonnen auszuüben. Das Material wird in diesen Tonnen ungefähr 4 Stunden unter Druck gehalten und dabei zuerst mittels zirkulierenden heißen Wassers erwärmt und dann gekühlt. Die Formen werden dann aus den Pressen herausgenommen, und wenn sie geöffnet werden, findet man das Material in der Form eines Blockes im Gewicht von 70—90 kg. Dieser Block wird dann in den Mittelraum des Gebäudes gebracht, wo er durch zwei automatische Schneidemaschinen in Platten von jeder gewünschten Dicke zerschnitten wird, worauf er in die Trockenräume in den Gebäuden Nr. 9 und 10 gelegt wird. Der Raum am Südende des Gebäudes ist für die Fabrikation von Röhren und Stäben bestimmt und enthält große hydraulische Pressen von besonderer Konstruktion.

Trocknen. — Die Gebäude Nr. 9 und 10 (Fig. 3), von denen jedes 9 m × 24,5 m im Grundriß mißt, sind nach besonderem Entwurf gebaut und von besonderer Konstruktion. Beim Trocknen des Zelluloids ist es notwendig, daß große Sorgfalt ausgeübt wird, damit sich das Material nicht verzieht, und es ist auch notwendig, daß man sich gegen Feuersgefahr schützt, und daß man die Gebäude so anlegt, daß beim Ausbruch von Feuer die übrige Anlage nicht gefährdet werden kann. Auch sind die Gebäude so zu konstruieren, daß das Material in kürzester Zeit getrocknet wird, die mit guter Qualität vereinbar ist, und weiter, daß die Ansammlung eines unnötig großen Handvorrats verhindert wird.

Jedes von diesen Gebäuden ist mittels feuersicherer Quermauern in fünf Räume geteilt, von denen der eine am Südende eines jeden durch eine kurze Längswand wiederum in zwei Räume geteilt ist, von denen einer einen Ventilator und den dazu erforderlichen Motor enthält. Außerhalb eines jeden Hauses, und sich über dessen ganze Länge ausdehnend befindet, sich an einer Seite ein fest gemauerter Kanal, der im Querschnitt 1,25 × 1,25 m mißt; die Oberseite dieses Kanals liegt in gleicher Höhe mit den Fußböden der Räume. Von den Südenden dieser Kanäle ab gehen Seitenkanäle vom vollen Querschnitt in die Ventilatorräume, eine Oeffnung dorthin ist durch die Fußböden geschnitten, und die großen doppelten Exhaustorflügel sind direkt über diese Oeffnungen gesetzt, welche die Einsaugöffnungen der Ventilatoren bilden. Engere Seitenkanäle gehen von den Kanälen in jeden der Räume, in denen das Material getrocknet wird, und sind mit geeigneten Klappen versehen, mittels deren der Luftdruck in jedem der Vakuumräume, in welche das Material gelegt wird, kontrolliert werden kann. Die gewöhnlich angewandte Druckverminderung beträgt etwa 600 mm. Die Türen dieser Gebäude (jeder Raum hat deren vier) haben keine Schnappschlösser oder Federn, sondern werden durch den Luftdruck sehr dicht geschlossen gehalten. Jeder Raum in diesem Hause ist virtuell ein feuersicheres Gewölbe, und wenn ein Feuer in einem dieser Räume ausbrechen sollte, so würde verhältnismäßig geringe Gefahr der Entzündung des Inhalts der andern Räume bestehen. Wärme wird durch oben angebrachte Schlangenrohre geliefert, und frische Luft wird von oben hereingesaugt, so daß auf diese Weise die gewöhnlich beim Trocknen solcher Materialien innegehaltenen Bedingungen umgekehrt sind. Jeder Raum ist reichlich mit automatischen Brausen ausgestattet. Die erzeugten trockenen Platten des Materials sind durchaus eben, und das System hat sich in der Anwendung als sehr befriedigend erwiesen. Jedes Gebäude hat ein Fassungsvermögen von ungefähr 45 000 kg Material, die verhältnismäßig große Leistungsfähigkeit ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß volle 90% des in Japan verwandten Zelluloids ungefähr 3,5 mm stark oder stärker ist.

Polieren. — Nachdem die Platten des Materials getrocknet sind, werden sie nach dem Gebäude Nr. 5 (siehe Fig. 1 und 3) gebracht, wo sie fertiggestellt oder poliert werden. Dieses Gebäude mißt 9 m × 24,5 m im Grundriß und hat ein Erdgeschoß und ein Kellergeschoß. Im Erdgeschoß steht die große 1200 Tonnen-Polierpresse, die imstande ist, zwanzig Platten Material mit einer Operation zu polieren. Der Keller enthält Schlag- und Nickelplattier-Apparate, mittels deren die bei diesem Verfahren gebrauchten Platten poliert werden, und es ist auch ein schweres Walzwerk für denselben Zweck vorhanden.

Lagerraum. — Nach dem Polieren wird das Material nach dem Vorratsraum Haus Nr. 6 (Fig. 1) gebracht, das auch 9 m × 24,5 m im Grundriß mißt, welches Erdgeschoß und Keller hat und mit den erforderlichen Gerüsten, Regalbrettern usw. zur Lagerung der fertigen Vorräte ausgestattet ist. In diesem Gebäude wird das Material für den Versand verpackt, die Kisten werden zu einer Abzweigung der kleinen Eisenbahn gebracht, die nahe zur Hand ist, und so von der Anlage zum Versand gebracht.

Andere Gebäude. — Die vorstehende Beschreibung schließt alle Gebäude ein, die nur zur Fabrikation des Zelluloids dienen. Das Laboratorium, das Versuchs- und Farbenhaus, die Maschinen-, die Tischler- und die Rohrlegerwerkstätten und das Geschäftshaus werden (von links nach rechts) in Figur 2 gezeigt. Diese Gebäude, die mit Ausnahme des Muster- und Farbenhauses zwei Stockwerke und Keller haben. In dem Laboratorium, Haus D, ist das Erdgeschoß in drei Räume eingeteilt, von denen einer ein Bureau, ein anderer ein Vorratsraum für Chemikalien ist, und der dritte für Operationen bestimmt ist, welche die Anwendung von Oefen usw. erfordern. In dem zweiten Stockwerk wird der Vorderraum für allgemeine experimentelle Arbeiten, der mittlere Raum für die Aufbewahrung von Apparaten gebraucht, während die beiden Haupträume für analytische Arbeiten benutzt werden. Der Keller enthält einen Wasserdestillierraum, Oefen und wird auch für Lagerungszwecke gebraucht. Das V e r s u c h s- und F a r b e n h a u s, bestehend aus erstem und zweitem Stockwerk, ist in Wahrheit eine Z e l l u l o i d f a b r i k im K l e i n e n, und alle in der Hauptfabrik ausgeführten Arbeiten können hier in kleinem Maßstabe ausgeführt werden. Dies ist von unschätzbarem Werte für eine Industrie von diesem Charakter, in der beständig neue Materialien und neue Effekte verlangt werden; bei der leichten Mühe, welche diese Miniaturanlage erfordert, werden sehr schnell Resultate mit sehr geringen Kosten erhalten. Dieses Gebäude enthält auch die zum Mahlen der Farbstoffe erforderlichen Maschinen, die bei der Fabrikation



des Materials in den Hauptgebäuden gebraucht werden, und im zweiten Stock werden auch alle erforderlichen Farben hergestellt. Das Haus B, die Maschinenwerkstatt, besteht aus zwei Stockwerken und dem Keller, der letztere ist die Rohrlegerwerkstatt und enthält die notwendigen Werkzeuge wie Rohrschneide- und Gewindeschneidemaschinen, eine Hack- und Sägemaschine, vollständige Ausrüstung in Gewindebohrern und Schraubenschneidebacken aller Größen etc. Da die Gesamtlänge der Rohre aller Dimensionen, welche auf dem Werk gebraucht werden, sich auf etwas über 16 km beläuft, so liegt natürlich fortwährend die Notwendigkeit von Reparaturen vor. Der zweite Stock enthält die Maschinenreparatur-Werkstatt; diese ist reich mit modernen, von Motoren angetriebenen maschinellen Werkzeugen ausgestattet; sie enthält Drehbänke, eine 75 cm × 75 cm × 3 m Hobelmaschine, eine Fräsmaschine, Radial- und Schnellbohrer, Schleifmaschinen, Formmaschinen etc. und hat zwei Decken-Arbeitskräne, die über die ganze Länge des Gebäudes laufen. In dem darüberliegenden Stockwerk befindet sich die Tischlerwerkstatt mit einigen notwendigen Holzbearbeitungsmaschinen wie Schlichthobel, Handhobel, Kreissägen, Drehbank, Bohrmaschinen, Bandsäge usw.; alle Maschinen werden durch Motoren angetrieben. Die durch dieses Gebäude gebotenen Erleichterungen für Reparaturen haben zu großen Ersparnissen sowohl an Material als auch an Zeit geführt, weil es in Japan unmöglich ist, eine Reparaturarbeit schnell machen zu lassen, und wenn sie fertiggestellt ist, die Wahrscheinlichkeit besteht, daß sie nicht richtig ausgeführt ist. Das Geschäftshaus, Gebäude „A", hat zwei Stockwerke und Kellergeschoß, das Innere ist in der üblichen Weise eingerichtet. Die Eiserzeugungsanlage, Gebäude „G" (einschließlich des Lagerraumes), hat eine Grundfläche von 6,1 × 12,2 m und eine Leistungsfähigkeit von 1 t pro Tag. Eine Schmiedewerkstatt, Gebäude „V", ist auch vorgesehen.

Alle bisher beschriebenen Gebäude liegen auf dem erhöhten oder aufgefüllten Teile des Gebäudes, der 3,7 m höher liegt als die allgemeine Erhebung des Bodens. Das tiefere Gelände, auf welchem Vorratshäuser usw. liegen, wird von dem erhöhten Teile aus mittels einer granitenen Treppe, die vor dem Gebäude „A" liegt, und auch mittels einer 3,7 m breiten und 21,4 m langen schiefen Ebene erreicht, deren unteres Ende in Figur 2 gesehen werden kann. Diese schiefe Ebene hat granitene Futtermauern und ist mit Granitfliesen gepflastert, die in Beton verlegt sind.

Auf dem tieferen Gebäude liegen die Gebäude „I", „J", „M", „N", „O", „P", „Q" und „R" (siehe Fig. 1). Von diesen ist das Gebäude „Q" das Pförtnerhaus; „R" ist die Garderobe, in der die Arbeiter, wie dies in Japan üblich ist, ihre Kleider wechseln; „I" und „J" sind Vorratshäuser aus Backstein, in denen Alkohol, Filtrierpapier und Kampfer gelagert werden; „M" ist das Arbeiterspeisehaus (auch eine speziell japanische Einrichtung); und „N", „O" und „P" sind Vorratshäuser aus Wellblech mit festen Fundamenten und Zementfußböden. Von diesen Gebäuden enthält „N" den Vorrat an Natriumnitrat (Natronsalpeter); „O" ist ein Vorratshaus für Ersatzteile, Rohrausstattungen usw., und „P" ist das Musterlagerhaus. Alle diese Gebäude werden durch ein Gleis der Eisenbahn erreicht, wie in Fig. 1 gezeigt worden ist.

Es ist natürlich eine sehr vollständige elektrische Beleuchtungsanlage vorhanden, die zwanzig Bogenlampen an verschiedenen Punkten zur Außenbeleuchtung umfaßt.

Die Gesamtkosten der Anlage waren über 1 Million Dollar (4,2 Millionen Mark). Die Errichtung dieser Anlage hat etwa 1 Jahr gedauert, und bis jetzt sind die Ergebnisse, trotz der Störungen, die mit einem Mangel an geschulten Arbeitskräften untrennbar verbunden sind, im ganzen befriedigend. Innerhalb etwa neun Monate nach der Inbetriebnahme erzeugte die Anlage Material im Betrage von etwa 80 bis 85% seiner Leistungsfähigkeit, und es ist sehr erfreulich, festzustellen, daß nicht ein Pfund nicht marktfähigen Materials hergestellt worden ist. Wenn wir bedenken, daß die Mehrzahl der Arbeiter (von denen viele nicht einmal Zelluloid je gesehen hatten) aus den niederen Klassen genommen wurden (durchschnittlicher Tagelohn etwa 1.70 M.), und daß sie gänzlich unvertraut mit der Behandlung der Maschinen waren, so ist die Menge, welche sie geleistet haben, sehr zufriedenstellend.*)

*) (Deutsch bearbeitet nach „The Journal of Industrial and Engineering Chemistry".)

Aus der Praxis der Kunstseideindustrie.

Von H. Jentgen-Pilnikau i. B.

(Schluß.)

Es liegt natürlich auf der Hand, daß nicht jeder Zellstoff für die Herstellung von Viskoseseide brauchbar ist, vielmehr braucht man hierfür ein möglichst reines Fabrikat, das heißt eine Pappe, die wenig Asche und wenige Bestandteile enthält, welche in Natronlauge löslich sind. Eine von diesen Bestandteilen völlig freie Pappe ist nicht herzustellen, daher kommt es auch, daß man aus 100 Kilo Pappe nur etwa 75 Kilo Seide erhält, während 100 Kilo Baumwollzellulose auch durchschnittlich 100 Kilo Seide ergeben. In der Praxis hat es sich gezeigt, daß man gut tut, wenn man den Lieferanten seiner Pappe nicht wechselt, denn selbst bei gleicher analytischer Zusammensetzung fällt die Viskose je nach der angewandten Pappe auch verschieden aus und bedarf es einer Reihe von Versuchen, ehe man für die in Frage kommende Pappe die beste Verarbeitungsweise gefunden hat. Bei der Auswahl der Pappe spielt, wie bereits erwähnt, der Gehalt an in Natronlauge löslicher Zellulose (Holzgummi), die Feuchtigkeits- und der Bleichgrad eine große Rolle. Überbleichte Zellulose ist wegen des Gehaltes an Oxydzellulose sehr schädlich, aber auch zu wenig gebleichte Zellulose ist nicht verwendbar. In neuerer Zeit haben sich größere Zellstoffabriken speziell auf die Herstellung von besonders reinem Zellstoff für Viskosefabrikation geworfen. Es ist hiermit aber noch lange nicht gesagt, daß deren Produkte nun wirklich für die Fabrikation von Viskoseseide ganz besonders gut seien. So habe ich vor einiger Zeit einen größeren Posten von Zellstoff verarbeitet, welcher eine vorzügliche Viskose gab, und welche der besten Pappe der Bohnsdaler Paper Mills Co. Ltd., Bön, Norwegen, welche früher als Lieferantin allein in Frage kam, völlig gleichwertig war. Nur war sie bedeutend billiger als das Fabrikat dieser Firma. Die Lieferantin hatte dabei keine Ahnung, daß ihr Zellstoff für die Herstellung von Kunstseide dienen sollte und war auch nicht darüber orientiert, welche Anforderungen man an einen solchen stellen muß. Daß die Pappe in den Kunstseidefabriken vor ihrer Verwendung zur weiteren Reinigung mit Salzsäure und Flußsäure behandelt wird, wie man zuweilen liest, ist natürlich eine irrige Ansicht, da eine derartige Reinigung nicht in den Rahmen einer Kunstseidefabrik gehört, sondern besser und billiger von den Zellstoffabriken ausgeführt werden dürfte. Der Zellstoff wird in Form von

Papptafeln bezogen, die aus zolltechnischen Gründen von den Fabrikanten gewöhnlich in durchlochtem Zustande geliefert werden. Vor der Verarbeitung werden die Tafeln in handliche Stücke zerschnitten und durch leichtes Trocknen von dem zu starken Feuchtigkeitsgehalte befreit. Das Trocknen darf nicht zu scharf erfolgen und muß im Laboratorium kontrolliert werden. Auch ein Vergilben der Papptafeln muß vermieden werden, da dieses alles zu Schwierigkeiten bei der weiteren Fabrikation Anlaß geben kann. Überhaupt ist bei der Herstellung von Viskoseseide die schärfste analytische Kontrolle notwendig, wenn man sich vor unangenehmen Überraschungen möglichst sichern will. Die Pappe wird zunächst m e r z e r i s i e r t, d. h. mit Natronlauge behandelt. Je nach dem Gehalte der Pappe an löslicher Zellulose wird die Stärke der Lauge und die Dauer der Merzerisierung bestimmt. Wenn man auch an Hand der Erfahrung nach der analytischen Zusammensetzung schon im voraus ungefähr sagen kann, welche Stärke die Lauge haben muß, und wie lange die Merzerisierung dauern kann, so ist es immer am besten, wenn man bei Verwendung einer neuen Pappe durch eine Reihe von empirischen Versuchen die besten Bedingungen ausprobiert. Die Merzerisierungsdauer kann beispielsweise von 30 Minuten bis zu 6 Stunden schwanken. In einzelnen Betrieben merzerisiert man sogar bis 24 Stunden und darüber. Daß nicht zu viel Natriumkarbonat in der Lauge enthalten sein darf und die Entstehung desselben durch zu hohe Merzerisiertemperaturen vermieden werden muß, ist wohl selbstverständlich. Das Merzerisieren erfolgt gewöhnlich in eisernen, mit Natronlauge gefüllten, großen Tanks, in die man die Pappe in Drahtkörbe abgewogen hineinhängt. Nur in ganz großen Betrieben wendet man etwas andere, zweckentsprechendere Einrichtungen an.

Nach dem Merzerisieren muß der Überschuß an Lauge, der noch in der Pappe enthalten ist, entfernt werden. Dieser kann durch Abpressen oder durch Abschleudern in der Zentrifuge geschehen. Beim Abpressen bedient man sich gewöhnlich hydraulicher Pressen. Diese haben den Vorteil, daß sie viel haltbarer als Zentrifugen sind, leider zeigen sie den Nachteil, daß die Natronlauge ziemlich ungleichmäßig aus der Pappe entfernt wird. Die Randpartien sind hierbei noch stark laugenhaltig, während die inneren Teile fast trocken sind. Wenn auch beim späteren Zerfasern ein gewisser Ausgleich stattfindet, so weiß man niemals, ob bei eventuellen Schwierigkeiten in der späteren Verarbeitung nicht das ungleichmäßige Abpressen schuld war. Aus diesem Grunde ziehe ich die Verwendung von Zentrifugen vor. Diese müssen ziemlich groß gebaut sein, da die feuchte Pappe einen beträchtlichen Raum einnimmt. Auch müssen sie eine hohe Umdrehungszahl haben und deshalb aus dem besten Material hergestellt sein, zumal sie stark beansprucht werden. Die Pappe, die man zweckmäßig in Tücher einhüllt und zu Paketen formt, wird nur an den Rand der Zentrifuge gelegt, der mittlere Teil bleibt also frei, um ein gleichmäßiges Ausschleudern zu gewährleisten, da sonst dieselben Übelstände wie bei der Verwendung von Pressen eintreten.

Die Pappe muß auf etwas mehr als das dreifache Gewicht abgeschleudert werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß auch hierbei ganz bestimmte Grenzen, die wieder von der Qualität der Pappe abhängig sind, eingehalten werden müssen und diese nur um ganz geringe Bruchteile schwanken dürfen, wenn man eine ständig gleichmäßige Viskose erzielen will.

Nach der Merzerisierung wird die Pappe zerflockt. Man hat hierzu früher Kollergänge verwandt, heute gebraucht man aber durchgehends sogenannte Z e r f a s e r e r, Maschinen, die ähnlich den bekannten Knetmaschinen eingerichtet sind, nur daß die Schaufeln mit Zähnen versehen sind. In diesen Zerfaserern wird die Pappe in eine lockere Masse, ähnlich geriebenem Weißbrot übergeführt. Die Zerfaserung ist mit einer Temperatursteigerung verbunden, die nicht zu hoch werden darf.

Die zerfaserte Pappe, im Betriebe A l k a l i z e l l u l o s e genannt, muß nun einige Zeit sich selbst überlassen werden. Auch hierbei muß sorgsam acht gegeben werden, daß gewisse Temperaturgrenzen eingehalten werden, so daß im Sommer oft künstliche Kühlung, im Winter dagegen Heizung der betreffenden Räumlichkeiten notwendig ist. Die Pappe selbst muß feucht bleiben, ausgetrocknete Partien lösen sich später nicht mehr. Durch analytische Kontrolle wird der Gehalt an Aetznatron und an Natriumkarbonat sorgsam kontrolliert. Der letztere darf nicht zu hoch steigen, da Natriumkarbonat für die weitere Verarbeitung schädlich ist.

Für die Überführung der Alkalizellulose in Xanthogenat hat man die kompliziertesten Einrichtungen konstruiert. In der Praxis hat es sich aber gezeigt, daß diese gar nicht nötig sind. Eine einfache Trommel, durch deren Umdrehungsweise die Alkalizellulose gehörig durcheinander gerüttelt wird, genügt vollständig. Die Xanthogenierung erfolgt durch Zusatz von 30 bis 33% Schwefelkohlenstoff; ein größerer Zusatz, bis zu 60% wie früher geschah, ist nicht nur unökonomisch, sondern auch direkt schädlich. Die Xanthogenierung ist ein exothermischer Vorgang, so daß auch hierbei die Temperatur genau reguliert werden muß. Von einer zu langen Xanthogenierung, wie es in einigen Fabriken der Fall ist, bin ich kein Freund. Am besten unterbricht man die Xanthogenierung, wenn das Xanthat, eine hell- bis orangegelbe Farbe zeigt und nicht wartet, bis sich die anfänglich lockere Masse zusammenklumpt. Ein weiteres Anzeichen für die beendigte Xanthogenierung wird auch durch eine bestimmte Temperatursteigerung gegeben, sofern man nicht bei künstlich gleichbleibender Temperatur, was ich vorziehe, arbeitet.

Bei der Xanthogenierung ist sehr darauf zu achten, daß man mit einem relativ gefährlichen Körper, mit Schwefelkohlenstoff, arbeiten muß. Es kann hierbei nicht genug Vorsicht angeraten werden. Am besten benutzt man bei seiner Verwendung die Einrichtungen, wie sie neuerdings vielfach in Garagen und dergl. zum Abfüllen von Benzin verwandt werden. Aber auch hierbei ist man noch nicht vor allen Gefahren geschützt. So erinnere ich mich eines Falles, der vor einigen Jahren in einer russischen Fabrik geschah. Die Fabrik war neu erbaut und unmittelbar vor der Inbetriebsetzung; eine staatliche Kommission sollte die Einrichtungen prüfen und abnehmen. Bei der Besichtigung der Schwefelkohlenstoffanlage, die den damaligen gesetzlichen Vorschriften vollständig entsprach und anscheinend sehr zweckentsprechend eingerichtet war, wurde diese versuchsweise in Betrieb gesetzt. Der Schwefelkohlenstoff befand sich in Demijohns und sollte von der im Freien befindlichen Anlage in den Xanthogenierraum in der für eine Charge notwendigen Menge herübergedrückt werden. Als der Arbeiter nun Druckluft zuließ, explodierte der Behälter; hierbei wurden fünf Personen, unter anderen der Direktor der Anlage sowie der Vorsitzende der Abnahmekommission getötet, während außerdem noch eine Reihe von Personen schwer verletzt wurde. Der Vorfall war zunächst unerklärlich, später stellte es sich aber heraus, daß der Arbeiter anscheinend den Drucklufthahn zu schnell aufgedreht hatte; hierbei muß der eiserne Vorratsbehälter gerissen sein. Elektrische Spannungen, die hierbei

auftreten, haben alsdann den Schwefelkohlenstoff entzündet.

Ein weiterer Fall geschah vor einigen Jahren in Sydowsaue. Hier hatte sich eine Schraube im Auflöser gelockert und rollte nun durch den Behälter. Auch hierbei muß ein Funke entstanden sein, der den Auflöser zur Explosion brachte. Ob aber hierbei Menschen zu Schaden gekommen sind, entsinne ich mich nicht mehr. Recht lehrreich ist auch folgender Vorfall, der mir im vorigen Jahre passierte. Aus irgendeinem Grunde konnte das Xanthat nicht im Expreßauflöser gelöst werden, sondern wurde provisorisch in eine große Trommel gebracht und mit Wasser und Natronlauge versetzt. Hierauf wurde die Trommel in Bewegung gesetzt. Da aber diese Art der Auflösung natürlich bedeutend länger dauert, als wie in einem regulären Rührgefäß, wurde dem Vorarbeiter die Zeit zu lang. Er hielt die Trommel an, öffnete das Mannloch und rührte mit einer eisernen Kruke in der Lösung. Durch das Kratzen von Eisen auf Eisen muß auch hierbei ein Funke entstanden sein, der die oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Schwefelkohlenstoffgase zur Explosion brachte. Da das Mannloch sehr groß war, wurde die Trommel nicht zertrümmert, sondern es entstand nur eine Stichflamme. Der Arbeiter flog durch die gerade hinter ihm befindliche geöffnete Tür des Arbeitsraumes auf den Fabrikhof und konnte mit leichter Mühe gerettet werden; er hatte aber schwere Brandwunden erlitten und war einige Monate arbeitsunfähig. Das Betreten des Raumes selbst war, da er ganz mit Schwefeldioxydgasen angefüllt war, erst nach längerer Zeit möglich. Gerade das Entstehen von Schwefeldioxyd macht in geschlossenen Räumen Rettungsarbeiten fast unmöglich, denn ehe Atmungsapparate herbeigeschafft sind, können verunglückte Arbeiter längst erstickt, bezw. vergiftet sein. Es sollen deshalb alle Räume, in denen Schwefelkohlenstoff zur Anwendung gelangt, möglichst groß und möglichst luftig gebaut sein. Daß die Beleuchtung von außen erfolgen muß und bei Anwesenheit von Menschen in den betreffenden Arbeitsräumen Fenster und Türen stets geöffnet sein sollen, versteht sich wohl von selbst. Bemerkt sei bei dem zuletzt geschilderten Falle noch, daß bei der Xanthogenierung mit der unbedingt notwendigen Menge von Schwefelkohlenstoff gearbeitet worden war, sowie daß das Xanthat nach seiner Herstellung durch Einleiten von Druckluft vom überschüssigen Schwefelkohlenstoff völlig befreit worden war. Trotzdem genügte die noch vorhandene und nicht in Reaktion getretene Menge Schwefelkohlenstoff, um das geschilderte Unglück hervorzurufen.

Das fertige Xanthat wird in Auflösevorrichtungen mit Wasser und Natronlauge gelöst. Als Wasser nimmt man Kondenswasser oder noch besser destilliertes Wasser. Der Zusatz an Natronlauge ist abhängig von dem Gehalt der Alkalizellulose an Natriumhydrat und wird dementsprechend berechnet. Im allgemeinen ist es vorzuziehen, wenn man möglichst wenig Natronlauge zusetzt. Allerdings hat ein vermehrter Zusatz von Natronlauge den Vorteil, daß die Viskosität vermindert wird. Gerade die Erzielung einer geeigneten Viskosität ist bei der Herstellung von Viskose zuweilen sehr schwierig; gewöhnlich tritt der Fall ein, daß die Viskosität viel zu hoch ist. Nach den Ursachen hierfür zu forschen, um den Fehler bei den nächsten Chargen zu vermeiden, ist zuweilen sehr mühevoll und zeitraubend. Zudem kann es auch in den bestgeleiteten Betrieben vorkommen, daß eine Charge eine unerwartet hohe Viskosität zeigt, ohne daß man den Grund finden kann. Eine erste Bedingung ist absolut sauberes Arbeiten und eine zweckentsprechende Apparatur. Merkwürdig ist es, daß Reste von alten Viskosen, die bereits überreift sind, eine frische Charge geradezu anstecken können und zu abnormen Viskositätszahlen derselben Veranlassung geben können. Die Viskose wird mehreremals filtriert und evakuiert. Bevor sie geeignet wird zum Verspinnen, muß sie einige Tage stehen; auch hierbei ist zu berücksichtigen, daß Temperaturschwankungen vermieden werden. Am besten läßt man die Viskose in Kellerräumen stehen oder „Reifen", wie der technische Ausdruck lautet. Je höher die Reiftemperatur ist, um so schneller geht dieser Vorgang, dessen chemische Einzelheiten noch nicht sicher aufgeklärt sind, vor sich.

Die zum Verspinnen geeignete Flüssigkeit ist eine Flüssigkeit von rötlicher, honigartiger Farbe und hat eine Viskosität, die etwa der des Glyzerins oder des Rizinusöls entspricht. Ihr Geruch ist ganz eigenartig, man darf aber nicht mehr den Schwefelkohlenstoff durchriechen. Das Verspinnen der Viskose geschieht in sauren Bädern. Es sind eine ganze Reihe von Fällbädern in der Patentliteratur vorgeschlagen worden, von denen aber nur einige praktisch verwendbar sind. Hierzu gehören namentlich das Natriumbisulfat, das mit Glukose versetzte Ammonsulfat und das Thiosulfatbad. Hartogs in Arnheim hat in letzter Zeit ein Bad vorgeschlagen, das aus zwei Schichten von verschiedenem spezifischem Gewichte besteht, die nicht oder nur wenig miteinander mischbar sind. Wie allerdings nachher das Fällbad von den Bobinen ausgewaschen werden soll, ist etwas zweifelhaft, da doch auf jeden Fall eine Flüssigkeit ausgewaschen werden muß, die nicht mit Wasser mischbar ist. Die Aufgaben, welche ein gutes Fällbad leisten muß, bestehen darin, daß es zunächst den Faden bildet, dann die in der Viskose enthaltenen Nebenprodukte ohne Schädigung für den Faden zersetzt und schließlich verhindert, daß die Fäden untereinander verkleben, wodurch eine harte, unbrauchbare Seide resultieren würde. Diesen Aufgaben kommen aber nur die wenigsten Fällbadzusammensetzungen nach.

Die Fällung der Viskose geschieht, ebenso wie bei den neueren Fällbädern für das Kupferverfahren, in der Wärme. Bezeichnend für das Viskoseverfahren ist es, daß die Unkosten für das Fällbad den beträchtlichsten Teil in der Rohmaterialkalkulation ausmachen, so daß eventuelle Verluste an Viskose vor dem Fällen nicht schwer ins Gewicht fallen. Trotzdem hat man im Gegensatz zu den übrigen Verfahren auch für die Viskose, die etwa wegen zu hoher Viskosität zur Herstellung von künstlicher Seide keine Verwendung finden kann, Verwertungsmöglichkeiten gefunden. So stellt man aus ihr Hütchen zum Verschluß von Flaschen dar, braucht sie als Bindemittel für Isoliermaterialien usw. vermittelst einfacher Vorrichtungen, die sich auch kleinere Fabriken angliedern können.

Die Seide wird auf Bobinen aus Aluminium oder aus Papiermaché aufgewickelt. Während die Bobinen aus Papiermasse nur eine relativ kurze Lebensdauer besitzen, haben die Bobinen aus Aluminium den Nachteil, daß sie allmählich oxydieren, wodurch die Wickelbahn etwas rauh wird und dadurch die frisch gesponnene Seide, die noch sehr empfindlich ist, beschädigen kann. Man kann diesen Nachteil umgehen, wenn man die Wickelbahn mit einem Ueberzug aus Zelluloid oder dergl. versieht. Leider müssen auch diese Ueberzüge öfters erneuert werden.

Die frisch besponnenen Bobinen läßt man zur besseren Durchkoagulierung mehrere Stunden in einem feuchten Raume stehen. Man muß sich aber hüten, daß hierbei die Bobinen nicht antrocknen, da sich sonst Hydrozellulose bildet und der Faden zerfällt. Wäscht man die Bobinen sofort nach dem Spinnen aus, so



kann es, namentlich dann, wenn das Fällbad schon längere Zeit in Gebrauch war, passieren, daß sich alle Fäden wieder auflösen oder der Faden mit dem Waschwasser in Fetzen davonschwimmt. Selbstverständlich muß zum Auswaschen der Bobinen nur gutes, weiches Wasser gebraucht werden. Am besten ist warmes, entöltes Kondenswasser. Leider steht dieses nicht immer in ausreichender Menge zur Verfügung, da für das Auswaschen sehr große Mengen Wasser gebraucht werden müssen.

Das Trocknen der Bobinen geschieht auf dieselbe Weise, wie in den Fabriken, die nach anderen Systemen arbeiten. Natürlich muß auch die Viskoseseide mit der nötigen Vorsicht getrocknet werden. Die Temperatur der Trockenvorrichtungen darf also nicht zu hoch steigen. Bei dem Trocknen schrumpft die Seide stark ein. Die Kraft, welche der einschrumpfende Faden auf seine Unterlage ausübt, kann so stark werden, daß die ganze Wickelbahn, bezw. die ganze Bobine verbogen wird. Dieses Trocknen ergibt infolge der dabei auftretenden Spannung des Fadens erst in der Hauptsache den typischen Seidenglanz. Um die Spannung der Seide beim Eintrocknen etwas regulieren zu können, hat man Bobinen mit federnder Wickelbahn konstruiert, die verstellt werden und dadurch beim Eintrocknen des Fadens in regulierbarem Maße etwas nachgeben kann. Meine Erfahrungen, die ich mit solchen Bobinen gemacht habe, waren allerdings sehr ungünstig, da derartige Bobinen im Betriebe zu kompliziert sind.

Die getrocknete Seide wird auf Ringzwirnmaschinen gezwirnt und alsdann zu Strängen von bestimmter Länge gehaspelt. Erst jetzt wird der Schwefel, den der Faden noch in reichlichem Maße enthält, entfernt. Zu diesem Zwecke taucht man die Fäden etwa 10 bis 15 Minuten in ein ca. 50 Grad warmes Bad, das 0,8—1% Schwefelnatrium enthält. Die gelbe Farbe des Fadens geht hierbei in eine grünlich-graue über. Nach dem Auswaschen des Schwefelnatriums, das am besten auf Strangwaschmaschinen geschieht, wird der Strang gebleicht.

Das Bleichen der Kunstseide geschah früher vielfach mit Chlorkalk. Letzteres hat den Nachteil, daß häufig etwas Chlorkalk in der Seide trotz allem Waschen zurückbleibt. Die Folgen hiervon sind Schwächungen des Fadens. Heute bleicht man fast allgemein mit einer Bleichlauge, die auf elektrolytischem Wege aus Kochsalz hergestellt wird. Diese Vorrichtungen, sogenannte Elektrolyseure, haben sich sehr gut bewährt.

Nach dem Bleichen wird die Seide wieder gut ausgewaschen und hierauf nachbehandelt. Die Nachbehandlung ist in den einzelnen Fabriken verschieden. Im allgemeinen läuft sie darauf hinaus, daß der Faden einerseits einen weicheren Griff bekommt, andererseits das charakteristische Knirschen der echten Seide zeigt, wenn man sie anfaßt. Den weichen Griff erzielt man durch eine Behandlung mit einem Bad aus Marseillerseife oder besser Monopolseife bezw. Monopolöl. Vielfach wird auch an Stelle der Seife eine Emulsion aus feinstem Olivenöl und Essig benützt. Das Knirschen erzielt man durch Eintauchen der Stränge in verdünnte Essigsäure oder Oxalsäure.

Durch Behandeln mit Formaldehyd soll die Seide bedeutend fester werden. Meines Wissens wird dieses Verfahren, das sogenannte Sthenosieren, aber nirgendwo in der Praxis ausgeübt. Ich habe trotz ausgedehnter Versuche niemals sicher konstatieren können, daß nun wirklich durch Sthenosieren der Faden fester und elastischer wird. Dagegen habe ich gefunden, daß durch Sthenosieren nur das Färben erschwert wird, denn die Seide, die schon sowieso sich gerne unegal und streifig anfärbt, ist nach dem Sthenosieren in helleren Couleurs kaum noch einwandfrei zu färben.

Die nachbehandelte Seide wird in einer Zentrifuge vorsichtig ausgeschleudert und dann im Strang getrocknet. Dieses Trocknen erfolgt in den einen Fabriken mit, in den anderen ohne Spannung. Trocknet man die Seide in gespanntem Zustande, wozu die Firma Haas in Lennep sehr gute Vorrichtungen baut, so erhält man natürlich einen etwas glänzenderen Faden, ferner erhält der Weber per Kilo Seide mehr Meter als wenn die Seide in ungespanntem Zustande getrocknet wird. Die Längenzunahme beträgt ca. 10%. Die ungespannte Seide dagegen zeigt ein viel größeres Deckvermögen, was ja auch leicht erklärlich ist, da der Faden etwas gekräuselt ist.

Die trockene Seide wird titriert und geputzt. Das Titrieren geschieht am besten auf den bekannten Titriermaschinen, die von Lehner außerordentlich sinnreich konstruiert sind. Zum Putzen der Seide nimmt man nur ausgesuchte Arbeitskräfte. Sie haben die Seide zu sortieren, verfilzte Stränge wieder in Ordnung zu bringen und dergl. Die ganze textiltechnische Behandlung der Seide wird in vielen Fabriken noch als eine Nebensächlichkeit angesehen und von der Leitung als ein Zweig der Fabrikation betrachtet, der eigentlich der Aufsicht gar nicht bedarf. Nichts ist aber falscher, wie diese Annahme. Es genügt nicht, daß es gelingt, auf der Bobine einen tadellosen Faden hervorzubringen, vielmehr muß der Faden auch im Laufe der Fabrikation so bleiben. Leider wird dies vielfach übersehen. Beim Putzen der Stränge stellen sich dann die Sünden heraus, die beim Zwirnen und Haspeln, namentlich aber in den Bädern gemacht worden sind. Die feuchte Seide verfilzt sich sehr gerne und soll man deshalb nur ganz geübte Kräfte als Bleicher usw. beschäftigen, die die Seide mit der nötigen Sorgfalt zu behandeln wissen.

Ihren Höhepunkt in der Entwicklung hat die Fabrikation der künstlichen Seide noch nicht erreicht. Die Kunstseide zeigt noch manche Mängel, welche verhindern, daß sie als vollwertiger Ersatz der echten Seide angewandt werden kann. Hierzu gehört vor allem die Schwächung, welche sie in feuchtem Zustande erleidet. Man hat seinerzeit große Hoffnungen auf die Acetatseide gesetzt und geglaubt, daß diese gegen Wasser widerstandsfähiger sei. Bis heute aber ist Acetatseide kaum auf den Markt gekommen, weil sie eben die erhofften Eigenschaften nicht in dem Maße aufweist, daß sich ihre teurere Herstellungsweise lohnt. Es muß versucht werden, andere Verbindungen der Zellulose zu finden, welche sich zur Herstellung von Kunstseide eignen. Unsere heutige Kunstseide durch irgendeine Nachbehandlung gegen Wasser beständig zu machen, halte ich für vollständig ausgeschlossen. Unsere Kunstseide ist in chemischer Beziehung nichts anderes als Zellulosehydrat und eine typische Eigenschaft dieses Hydrates scheint es eben zu sein, im Wasser aufzuquellen.

Referate.

F. W. Hinrichsen, H. Quensell und E. Kindscher: Beiträge zur Chemie des Kautschuks. III. Ueber die Additionsverbindungen des Kautschuks mit Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen. (Ber. d. dtsch. chem. Ges. 46. Jahrg. Nr. 6, S. 1283.ff.)

Eine über dasselbe Thema erschienene Abhandlung von C. Harries veranlaßte die Verfasser ihre schon früher ausgeführten Untersuchungen zu publizieren. Ihre Bestimmungen erstrecken sich 1. auf die Additionsprodukte des Kautschuks mit den drei Halogenwasserstoffsäuren und 2. auf die Kautschuk-Halogenide.



Die Hydrohalogenide wurden durch Einleiten der getrockneten gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren in eine etwa 1 prozentige Lösung von gereinigtem Parakautschuk in Benzol und Chloroform unter Kühlung gewonnen. Aus der Lösung wurden die Additionsprodukte als weiße amorphe Körper mit Benzin oder Alkohol ausgefällt. Die Analyse ergab Zahlen, die annähernd der Addition von zwei Molekülen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff entsprachen, während der Jodgehalt des Jodwasserstoff-Produktes auf Anlagerung von nur einem Molekül HJ hindeutete.

Im Ultramikroskope zeigten die Bromhydrohalogenide Brownsche Molekularbewegung.

Die Verfasser isolierten:

1. Kautschuk-Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16}$, 2HCl.
2. Kautschuk-Dihydrobromid, $C_{10}H_{16}$ 2HBr.
3. Kautschuk-Hydrojodid, $C_{10}H_{16}$, HJ.

An Halogeniden wurden isoliert:
Chlorid des Kautschuks, $C_{10}H_{11}Cl_6$ (?)
Kautschuk-Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$.

Durch Behandlung des Tetrabromides mit kochender alkoholischer Natronlauge wird ein Teil des Broms herausgenommen. Bei fortgesetzter Behandlung mit Natronlauge wurde schließlich ein rotbrauner harter ungesättigter bromfreier Körper erhalten.

F. W. Hinrichsen und Richard Kempf: Beiträge zur Chemie des Kautschuks IV.: Ueber die Einwirkung von Jod auf Kautschuk. (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 46. Jahrg. Nr. 6, S. 1287 ff.)

Die Reaktion zwischen elementarem Jod und Kautschuk wird wesentlich vom Lichte beeinflußt. Es wurde ein Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{37}O_7J$ erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in sehr auffälliger Weise von der Größe des Luftraumes über der Reaktionsflüssigkeit ab. Das Sonnenlicht scheint bis zur Aufnahme von 1 Atom Jod auf 2 Moleküle Kautschuk ein positiver, alsdann ein negativer Katalysator zu sein.

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Beiträge zur Chemie des Kautschuks. V. Ueber die Umsetzung des Kautschuks mit Schwefelchlorür und Schwefel. (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 46. Jahrg. Nr. 6, S. 1291 ff.)

Die Untersuchungen der Verfasser erstrecken sich 1. auf die Kaltvulkanisation und 2. auf die Heißvulkanisation.

Bei der Kaltvulkanisation muß sowohl mit rein physikalischer Adsorption wie auch mit einer chemischen Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür gerechnet werden. Der Verlauf der Kaltvulkanisation scheint folgendermaßen vor sich zu gehen: Beim Hineinbringen von festem Kautschuk in die Lösung von Schwefelchlorür tritt wie bei allen Kolloiden Adsorption des gelösten Schwefelchlorürs ein. Nach Versuchen von B. Bysow entspricht dieser Teil der Reaktion einer typischen Adsorptionskurve für die Abhängigkeit der aufgenommenen Menge des Schwefelchlorürs von der Konzentration der Lösung nach dem bekannten Adsorptionsgesetze $\frac{x}{a} = k \cdot c \frac{1}{p}$.

Als zweite Reaktionsstufe tritt dann im Laufe der Zeit die chemische Umsetzung zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür ein. Die chemische Reaktion verläuft mit verhältnismäßig geringer Reaktionsgeschwindigkeit, während sich das Adsorptionsgleichgewicht praktisch momentan einstellt. Das Verhältnis von absorbiertem und chemisch gebundenem Schwefelchlorür wird sich daher mit der Zeit zugunsten des chemisch gebundenen Anteils verschieben (Nachvulkanisation). Das Endprodukt der chemischen Einwirkung von Schwefelchlorür auf Kautschuk ist sehr wahrscheinlich ein Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$. Beim Erhitzen der Schwefelchlorür-Verbindung mit alkoholischer Natronlauge tritt Chlorwasserstoffabspaltung ein. Als Endprodukt erhält man einen chlorfreien Körper, dessen Schwefelgehalt annähernd der Formel $(C_{10}H_{15})_2S_2$ entspricht.

Zur Aufklärung der Heißvulkanisation wurden die Versuche in folgender Weise ausgeführt: Lösungen von Kautschuk und Schwefel in Cumol wurden in einem kreisförmigen Thermostaten für höhere Temperaturen, der mit Thermoregulator und Rührvorrichtung versehen und mit Oel gefüllt war, erhitzt. Als Reaktionsgefäße dienten Glaskölbchen von etwa 200 ccm Inhalt, in die je 100 ccm der Reaktionsgemische gegeben wurden. Die Vorrichtung erlaubte 4 Kölbchen gleichzeitig zu erhitzen. Die Kölbchen waren mit Aufsätzen, ähnlich wie bei Waschflaschen, versehen. Beim Hindurchleiten von Kohlensäure durch das eine Rohr wurde bewirkt, daß der Inhalt der Kölbchen gut durchgerührt wurde, während durch Umschalten des Kohlensäurestromes, d. h. beim Durchleiten durch das andere Rohr, ein Teil der Flüssigkeit für die Analyse herausgedrückt werden konnte.

Die Versuche wurden mit Plantagen-Heveakautschuk in der Weise angestellt, daß zunächst stets die gleiche Menge Kautschuk mit wachsenden Schwefelmengen bei konstanter Temperatur erhitzt wurde. Nach gleichen Zeiten wurden Proben aus den verschiedenen Mischungen entnommen und analysiert. Die bisher durchgeführten Versuche sind bei 170° vorgenommen worden.

Mit zunehmendem Schwefelgehalt und wachsender Reaktionsdauer nimmt der Schwefelgehalt der entstehenden Produkte zu, und zwar nähern sich die Zahlen asymptotisch dem Werte 32%, welcher dem Schwefelgehalte einer Verbindung $C_{10}H_{16}S_2$ entsprechen würde.

Dr. Ditmar.

G. W. Rolfe: Bemerkungen über Dextrine des Handels. (Aus den Original Communications, XIII. des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

Es wurden einige Dextrinproben auf ihr Verhalten gegen die bekanntesten Stärkereaktionen untersucht, nämlich gegen Jodfärbung, optisches Verhalten und Reduktion von Kupfer. Die Proben bezog der Verfasser aus Fabriken und stellte sie dann der Kontrolle und reineren Durchführung halber auch selbst nach dem vom Fabrikanten angegebenen Verfahren her. Es war das sogenannte Röstverfahren, nach welchem Stärke oberflächlich mit einer Säure (hier HNO_3) behandelt und dann einer längeren Erhitzung (zwischen 100° und 170° C.) ausgesetzt wird. Bei einigen Proben wurde auch die vorherige Behandlung mit Säure unterlassen. Es zeigte sich, daß mit der Dauer der Erhitzung die Jodfärbung von Blau über Violett und Rot in Braun übergeht. Im übrigen ergaben die Versuche folgendes: Diejenigen Dextrine des Handels, die mehr als 2% Kupfer reduzieren (die Reduktion durch Dextrose zu 100% angenommen), wurden vor der Erhitzung mit Säure behandelt; der Betrag an Säure wird durch das Steigen der Reduktion über 2% angezeigt; die Zeitdauer und Höhe der Erhitzung gibt sich in der spezifischen Drehung im polarisierten Licht zu erkennen, und zwar liefert stärkere Erhitzung einen geringeren Wert von α.

Boerner.

B. Herstein: Modifizierte Stärke. (Aus den Original Communications, XIII, des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

Die Stärke wird definiert als Körper, der die physikalischen Eigenschaften: Bildung von Gelatine oder von viskosen Lösungen mit Wasser und Färbung durch Jod, und die chemische Eigenschaft: Hydrolyse zu Maltose durch Diastase oder zu Dextrose durch Säuren, besitzt. Unter den Begriff „Modifizierte Stärke" fallen dann alle Körper, welche die Mehrzahl dieser Eigenschaften aufweisen, wobei bemerkt sei, daß die Jodfärbung durchaus nicht blau zu sein braucht, da sie auch bei einigen speziellen Pflanzenstärken rotbraun ausfällt. Es gehören demnach hierzu Granulose, Amylose, Amidulin, die mannigfachen Formen von löslicher Stärke, die durch Säuren, Alkalien oder durch kochendes Glyzerol hergestellt wurden, und ebensowohl auch die große Anzahl der Dextrine. Als weiteres Merkmal, das allen gemeinsam ist, mag das optische Verhalten zählen.

Unter diesen modifizierten Stärken aber gibt es einige, welchen eine besonders wichtige Eigenschaft, nämlich die Bildung von Lösungen, Pasten oder viskosen Lösungen mit Wasser, fehlt, obgleich sie sonst mehr als etwa die Dextrine der Stärke gleichen. Man erhält sie z. B. durch Behandlung gewöhnlicher Stärke mit schwach überhitztem Dampf und nachfolgendes Trocknen; oder auf andere Weise, indem man einen dicken Stärkebrei niedrigen Temperaturen, ungefähr —20° C., aussetzt. Es resultiert in diesem Fall daraus eine schwammige Masse, deren kleinste Partikeln deutliche Faserung zeigen, und die nach dem Trocknen ganz unlöslich in Wasser ist. Etwas ähnliches erhält man in den Niederschlägen stehen gebliebener gelöster Stärke, die sich dann auch nicht wieder lösen lassen. Besonders bemerkenswert aber ist eine durch U S P Nr. 982 673, 1911, geschützte Modifikation, die man erhält, wenn man Stärke in eine 5 bis 10prozentige Formaldehydlösung bringt, die genügend viel Ammonsalz einer schweren Säure enthält, um Hexamethylentetramin zu bilden, und einige Zeit ohne Erhitzung umrührt. Nach vollständigem Auswaschen zeigt sich diese Modifikation absolut als unlöslich und ungelatinierbar und wird auch von relativ starken alkalischen Lösungen nicht angegriffen; dagegen unterliegt sie der Einwirkung von Mineralsäuren in größerem Maße als gewöhnliche Stärke, deren übrige Eigenschaften sie sonst teilt. Auffällig und unaufgeklärt sind die inneren Vorgänge bei dieser Umwandlung. Mit Formaldehyd allein erreicht man sie nicht, ebensowenig mit Hexamethylentetramin. Dagegen läßt sich das Ammonsalz durch eine starke Mineralsäure ersetzen, die aber dann in relativ größerer Menge vorhanden sein muß. Mit einem bestimmten Verhältnis von Formaldehyd und Ammonsalz läßt sich auch lösliche Stärke und unter gewissen Bedingungen sogar die Dextrine in der beschriebenen Weise umwandeln. Eine chemishe Einwirkung findet anscheinend nicht statt, vielmehr scheint die Umwandlung sich auf die Oberfläche des Stärkekornes zu beschränken.

Boerner.

M. A. Fernbach, Prof. am Institut Pasteur, Paris: **Eine neue Form von löslicher Stärke.** (Aus den Original Communications des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

G. Malfitano und Frl. Moschkoff zeigten neulich (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 12. II. 1912), daß demineralisierte Stärke, nach ihrem Verfahren des wiederholten Gefrierenlassens hergestellt, sich „dextriniert" und immer löslicher wird, wenn man sie der Austrocknung, also der Wasserentziehung, unterwirft. Dies Ergebnis brachte uns auf den Gedanken, Stärke durch wasserentziehende Mittel in ihre lösliche Form überzuführen, und wir versuchten es zu allererst mit absolutem Alkohol und mit reinem Azeton. Wir beschränken uns hier darauf, die mit Azeton erhaltenen Ergebnisse zu erwähnen, auf den sich auch in erster Linie unsere Versuche bezogen.

Wenn man in einen großen Ueberschuß von reinem Azeton Stärkekleister von 1—2% schüttet, der aus käuflicher, also nicht entaschter, Kartoffelstärke hergestellt wurde, so erhält man einen flockigen



Niederschlag, der sich sofort bildet, während der Kleister in dünnen Fäden in dem stark umgerührten Azeton niedersinkt. Der Niederschlag wird in einem Buchnerschen Trichter gesammelt, im Mörser mit reinem Azeton zerrieben, an der Luft und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält so ein vollkommen weißes, sehr leichtes Pulver, das die interessante Eigenschaft besitzt, nicht nur in heißem, sondern auch in kaltem Wasser löslich zu sein. 2 g dieser löslichen Stärke lösen sich leicht in 200 ccm kalten Wassers, und hinterlassen darin nur einen ganz geringen Prozentsatz als unlöslichen Rückstand. Vor den nach den bisherigen Verfahren bereiteten löslichen Stärken besitzt unsere den schätzenswerten Vorzug, daß sie die reduzierende Kraft völlig verloren hat. Sie läßt sich dagegen ebenso leicht wie der zu ihrer Bereitung verwandte Kleister durch Malzextrakt in Zucker umwandeln. Ihre Lösung, die sich leicht über Papier filtrieren läßt, wird durch Jod rein und intensiv blau gefärbt. Um eine solchermaßen vollkommen in der Kälte lösliche Stärke zu erhalten, muß man einen verdünnten Kleister verwenden. Uebersteigt seine Konzentration 2%, so erhält man daraus einen Körper, der nur zum Teil in kaltem Wasser löslich ist; der lösliche Teil läßt sich, allerdings sehr langsam, abfiltrieren, und der verbleibende Rückstand gleicht in seinem Aussehen vollkommen dem Stärkekleister.

Fällt man mit Alkohol oder Azeton eine heißbereitete Lösung von löslicher Stärke, die nach der Methode von Fernbach-Wolff (Comptes rendus de l'Academie des Sciences, 15. V. 1905) dargestellt wurde, und die in Kälte absolut unslöslich ist, so erhält man nach lebhaftem Umrühren einen flockigen Niederschlag, der zuletzt durch Zentrifugieren abgeschieden wird und sich nach dem Trocknen im Vakuum als vollständig löslich in kaltem Wasser erweist; diese Lösung ist allerdings weniger klar, als diejenige, die man aus löslicher Stärke nach dem oben beschriebenen neuen Verfahren erhält. Alle diese Untersuchungen wurden mit Hilfe von Herrn M. Schoen ausgeführt, dem der Verfasser den Dank für seine Bereitwilligkeit ausspricht. (Börner.)

G. B. Frankforter: Die Chemie der Stärke. (Aus den Original Communications, XIII, des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

Bei den Untersuchungen über den Aufbau der Stärkemolekel knüpfte man an den Punkt an, wo Stärke nachweisbar entsteht, nämlich in den grünen Teilen der Pflanzen. Baeyer hat für ihre Bildung die allgemeine Formel

$$(6CO_2)n + (5H_2O)n = (C_6H_{10}O_5)n + (6O_6)n$$

aufgestellt, von der allerdings weder ihre Einzeletappen noch die Richtung, in der sie verlaufen, festgestellt sind. Auffällig ist auch, daß man erwarten sollte, zuerst die einfacheren, dann die komplizierteren Verbindungen auftreten zu sehen, so daß also aus den Disacchariden zuletzt Stärke gebildet würde, während in der Tat in den Blättern als erstes von den Kohlehydraten Stärke und aus dieser erst der Zucker entsteht. Da also dieser Punkt noch durchaus nicht aufgeklärt ist, lassen sich daraus auch keine Schlüsse auf die Struktur der Stärkemolekel ziehen. Ein anderer Erklärungsversuch stützt sich darauf, daß aus der pflanzlichen Stärke als direkte Derivate die Oele, Terpene und Harze entstehen. Da hiervon die meisten Ringverbindungen sind, so liegt der Rückschluß nahe, auch die Stärkemolekel als ringförmig aufzufassen, etwa nach der Formel Kronsteins:

```
              C6 H10 O5
               /    \
  C6 H10 O5 |        | C6 H10 O5
            |        |
  C6 H10 O5 |        | C6 H10 O5
               \    /
              C6 H10 O5
```

Indessen fehlt jede weitere tatsächliche Grundlage, um diese Ringformel mehr denn als Vermutung anzusehen. Weiter kommt man, wenn man analog der Fischerschen Bildung der Di- und Polysaccharide durch Kondensation der Monosaccharide verfährt und jede Stärkemolekel als zusammengesetzt aus Hexosegruppen auffaßt. Wacker hat nach einem von ihm aufgestellten Verfahren der Färbungsreaktionen von Hydrazinen und Kohlehydraten nachzuweisen versucht, daß die verschiedenen Molekeln der weniglöslichen, sehr löslichen Stärke usw. aus 5—10 Hexosegruppen bestehen. Darnach wird es berechtigt sein, als Formel, die dem derzeitigen Stande der Forschung entspricht, folgende anzusehen:

```
CH2 - CH - CHOH - CHOH - CHOH - CH ----------+
|     |                                       |
O     O                                       |
 \   /                                        |
  CH-CHOH-CHOH-CHOH-CH-CH2                    |
                     |   |                    |
                     O   O                    |
                      \ /                     |
CH2-CH-CHOH-CHOH-CHOH-CH                      |
|   |                                        O O
O   O                                         |
 \ /                                          |
  CH-CHOH-CHOH-CHOH-CH-CH2                    |
                     |   |                    |
                     O   O                    |
                      \ /                     |
CH2-CH-CHOH-CHOH-CHOH-CH                      |
|   |                                         |
O   O                                         |
 \ /                                          |
  CH-CHOH-CHOH-CHOH-CH-CH2 -------------------+
```

Die Betrachtung besonderer Stärkearten, wie Inulin und Glykogen, hat bis jetzt ebensowenig feststehende Resultate gezeitigt, außer zu zeigen, daß auf diesem Gebiete der Chemie im Vergleich zu anderen noch sehr wenig erreicht ist. Und doch ist die Chemie der Stärke ein Feld, auf dem noch sehr wichtige Entdeckungen zu machen sind, nicht nur in rein wissenschaftlichem Interesse, sondern auch im Hinblick auf die technische Verwendung, wobei nur an die diastatischen Prozesse erinnert sei. Es bleibt daher dringend zu wünschen, daß die Forscher in der nächsten Zeit sich eingehender damit beschäftigen. Boerner.

Felix Fritz, Ueber Linoxyn. (Chemische Revue Fette- und Harzindustrie.)

Nachstehende Resultate sind von Nr. 1 bis 17 an sog. Altwaltonöl gewonnen worden, während Nr. 18 durch Einblasen von Luft bei 100° in Leinöl, das mit einem geringen Prozentsatz an Sikkativ versetzt war, gewonnen wurde; das Linoxyn Nr. 18 wurde nach längerem Lagern an der Luft steinhart und ist dadurch interessant, daß bei ihm ein Teil der Oelsäure enthaltenden Glyzeride gleichfalls der Oxydation unterlegen hat. — Die Jodzahlen sind nach Wijs bestimmt. — Das Linoxyn wurde nach Fahrions Methode in seine verschiedenen Bestandteile zerlegt, indem es nach dem Verseifen mit Kalilauge und dem Ansäuern mit Salzsäure zur Gewinnung der nicht oxydierten Fettsäuren mit Petroläther ausgeschüttelt wurde. Die oxydierten Fettsäuren wurden nach dem Abgießen der Petrolätherlösung mit absolutem Alkohol aus dem Scheidetrichter herausgelöst, filtriert und gewogen. Die wässrige Schicht wurde mit Aethyläther ausgeschüttelt, so die wasserlöslichen Fettsäuren I erhalten; beim Eindampfen des Wassers schieden sich noch braune Flocken aus, die ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt wurden (wasserlösliche Fettsäuren II). — Bisher wurde angenommen, Linoxyn sei in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, doch wird es von siedendem hochkonzentrierten Eisessig meist vollständig gelöst, von anderen Lösungsmitteln teilweise. — Die Bestimmung des nicht oxydierten Bestandteiles des festen Linoxyns durch Ausziehen mit Petroläther ergibt recht ungenaue Resultate, da doch geblasenes Leinöl darin löslich ist.

Nr.	Bezeichnung	Bemerkungen	Spez. Gew. (vergl. mit Wasser von 4°)	Jodzahl	Verseifungszahl	Aschengehalt %	Nicht oxydierte Fettsäuren %	Oxydierte Fettsäuren %	Wasserlösliche Fettsäuren I %	Wasserlösliche Fettsäuren II %	Jodzahl der nicht oxyd. Fettsäuren	Jodzahl der oxydierten Fettsäuren	Jodzahl der wasserlösl. Fettsäuren I
1	Waltonöl	stark oxydiert	bei 15° 1,0702										
2	„	ziemlich trocken	„ 15° 1,0735										
3	„	weich	„ 16° 1,0581										
4	„	ziemlich trocken	„ 20° 1,1024										
5	„	hart	„ 20° 1,0644										
6	„	weich	„ 18° 1,0564										
7	„	normal	„ 18,5° 1,0763										
8	Waltonöl	äußerst trocken	bei 18° 1,0900	—	292	—	—	—	—	—	—	—	—
9	„	„	„ 17° 1,0632	45,8	290	—	—	—	—	—	—	—	—
10	„	„	„ 21° 1,0942	—	288	—	—	—	—	—	—	—	—
11	„	stark oxydiert	„ 18,5° 1,0430	48,7	307	1,27	36,5	36,7	12,6	—	84,4	47,7	29,6
12	„	normal	„ 17° 1,0727	60,7	294	0,92	33,2	34,1	20,9	—	65,1	40,4	—
13	„	weich	„ 14,5° 1,0791	59,1	272	1,40	32,2	39,7	9,9	7,5	—	—	—
14	„	hart	„ 17,5° 1,0618	—	—	—	32,3	43,9	12,4	7,2	—	—	—
15	„	weich	„ 18° 1,0625	—	—	—	34,5	39,1	13,3	4.7	—	—	—
16	Ablauföl, fest	—	—	109,1	230	7,06	44,8	32,8	—	—	130,2	—	—
17	„ flüss.	—	—	89,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	Linoxyn	äußerst hart	—	—	—	—	18,8	60,1	11,5	—	—	—	—

Bücher-Besprechungen.

Die Selbstkostenberechnung industrieller Betriebe, von **Friedrich Leitner,** Professor an der Handelshochschule Berlin. — Vierte, stark vermehrte Auflage. — J. D. Sauerländers Verlag in Frankfurt a. M. 1913. — Preis brosch. Mk. 7.—, geb. Mk. 7.80.

Das früher ziemlich vernachlässigste Gebiet des Kalkulationswesens großbetrieblicher Unternehmungen wird neuerdings sowohl an Hochschulen wie in der Literatur viel mehr berücksichtigt; Ursachen sind: Verschärfung des Wettbewerbs infolge der deutschen Handelspolitik, Entstehung von industriellen Riesenbetrieben, genaues Studium der nordamerikanischen Industrie u. a. m.

Autor vorliegenden Buches hat als einer der Ersten in der Praxis industrieller Arbeit die Einzelfragen untersucht und Material für die allgemeinen Gesichtspunkte gesammelt: von 134 Seiten der ersten Auflage ist das Buch auf 370 Seiten angewachsen, ein Beweis, daß in zunehmendem Maße die organisatorischen und rechnerischen Probleme der Kostenberechnung studiert werden. In 7 Abschnitten werden u. a. erörtert: Organisation der Kalkulation, Methoden der Feststellung; die Materialkosten mit besonderer Berücksichtigung der Verrechnungspreise für Zwischenprodukte, Abfallstoffe und der Materialverluste; die Arbeitskosten (Lohnsysteme, Lohnverrechnung); die allgemeinen Kosten des Betriebes und des Verkaufs in der Gesamt- und in der Einzelkalkulation; die Abschreibungen (Methoden, Bedeutung, Buchführung); die monatliche Gewinnerteilung ohne Inventur, Gründungsvoranschläge. Die Kostenberechnung der einzelnen Gewerbegruppen berücksichtigt besonders die Textil- und die Maschinenindustrie, die Eisengießerei, den Hüttenbetrieb, die chemische Industrie. Im Text des Buches werden überdies die Kostenberechnungen von 16 verschiedenen Branchen erörtert. Ein besonderer Vorzug des Werkes sind die zahlreichen Literaturangaben.

So gibt das Buch dem Anfänger einen Einblick in die schwierigen Einzelfragen der industriellen Selbstkostenberechnung, dem Praktiker Anregungen, den bisherigen Modus der Kostenberechnung eines Betriebes zu prüfen, Fehler aufzusuchen und zu beseitigen. Revisionsbeamte führt es in die Methoden der Kostenberechnung ein

Kalender für die Gummiindustrie und verwandte Betriebe 1913. — Ein Hilfsbuch für Kaufleute, Techniker, Händler und Reisende der Kautschuk-, Asbest- und Zelluloidbranche. — Herausgegeben von **Dr. Kurt Gottlob.** — Mit der Beilage Jahrbuch der Kautschuk-Industrie. — Verlag der Union, Deutche Verlagsgesellschaft in Berlin S. 61. — Preis geb. Mk. 4,50.

Der Kalender bringt in seinem ersten Teil (Hilfsbuch) Vormerktabellen für die Fabrikation, dann Tabellen über Rohkautschuk, Fabrikation und Fabrikate sowie Handel, Mitteilungen über Organisationen und Verbände. Den Schluß bildet eine interessante Arbeit von Dr. Rambousek über „Gesundheitsverhältnisse in der Gummiwaren-Industrie". Von besonderem Interesse ist das Jahrbuch mit den Jahresberichten über: 1. Chemie des Kautschuks; 2. Technologie; 3. Analyse des Rohkautschuks und der Kautschukwaren; 4. praktische Prüfung der Kautschukwaren auf ihre Verwendbarkeit. Diese Jahresübersichten sind von Dr. Kurt Gottlob auf Grund der einschlägigen Literatur außerordentlich sorgfältig bearbeitet und geben ein höchst wertvolles Bild der im Jahre 1912 erzielten Fortschritte. — Der synthetische Kautschuk ist in einem besonderen Abschnitt von Dr. E. Stern behandelt; sowohl die in Betracht kommenden Ausgangsmaterialien als die Polymerisationsverfahren werden berücksichtigt. — Die von A. Dominicus zusammengestellten statistischen Angaben über die Kautschukplantagenwirtschaft in Britisch-Malaya und Ceylon geben ein deutliches Bild von der hervorragenden Entwicklung der Kautschukkultur in Ostasien. — Erwähnenswert ist noch die Zusammenstellung der vom 1. Oktober 1911 bis 1. Oktober 1912 erteilten deutschen Reichspatente aus Klasse 39a sowie der erloschenen Patente, endlich der einschlägigen Literatur. Die wirtschaftliche Lage der Gummi-Industrie wird von A. Grävell geschildert.

Auch dieser Jahrgang des Gummikalenders macht Herausgeber und Verleger alle Ehre und ist die Anschaffung des gut ausgestatteten und handlichen Buches bestens zu empfehlen. —s.

Textiltechnische Untersuchungsmethoden von **Dr. Wilhelm Massot,** Professor an der Färberei- und Appreturschule Krefeld. I. Die Mikroskopie der Textilmaterialien. Mit 92 Figuren. (Sammlung Göschen Nr. 673). G. J. Göschensche Verlagshandlung G. m. b. H. in Berlin und Leipzig. Preis in Leinwand gebunden 90 Pf.

Das Bändchen bietet in seiner Anlage einen Grundriß über die Verwendbarkeit des Mikroskopes bei textiltechnischen Untersuchungen, um die einschlägigen wichtigsten Fasermaterialien und einige andere in der Textil-Veredlungsindustrie gebräuchlichen Produkte, z. B. die Stärkesorten, unterscheiden und bestimmen zu können. Die Materie ist so geordnet, daß sich der Leser auch über die Grundzüge der Hilfsdisziplinen, so z. B. über die optischen Grundlagen bei der Bildentstehung im Mikroskop und dessen Gebrauch und Handhabung im allgemeinen orientieren kann. Ebenso sind die wichtigsten Grundlagen der Pflanzenanatomie berührt. Das kleine Buch zerfällt in drei Hauptabschnitte. Im ersten werden die optischen Grundlagen, das Mikroskop und seine Einrichtung besprochen, im zweiten die Mikroskopie der Textilmaterialien des Pflanzenreichs neben pflanzenanatomischen Grundzügen, im dritten Teil endlich kommen die dem Tierreiche entnommenen Faserstoffe zur Sprache und werden hinsichtlich ihrer mikroskopischen Eigenschaften charakterisiert. Die Beschreibung der wichtigsten chemischen Reaktionen und Färbemethoden, welche geeignet erscheinen, die mikroskopische Diagnose zu stützen und zu ergänzen, sind, soweit es der Kürze halber möglich war, eingeflochten. Allgemeine Regeln für mikroskopische Untersuchungen von Gespinsten und Geweben sowie kurze Angaben über quantitative Prüfungen gemischter Gespinste und über das Vorkommen von Pilzwucherungen auf Geweben machen den Schluß des Werkchens, welches zwar dem Inhalt nach nichts Neues darbietet, das Bekannte aber in seinen Grundzügen zusammenfaßt und dem Belehrung suchenden Praktiker wie dem Schüler höherer Fachschulen das Wissenswerte vorführen soll.

Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und Chemische Industrie in Friedrichsfeld in Baden. **Hauptkatalog** der Abteilung für die Anfertigung von Leitungen, Apparaten und Maschinen aus Steinzeug.

Der vorliegende elegant ausgestattete Katalog gibt in seinem ersten Teil ein Verzeichnis von Apparaten und Einzelheiten zum Kühlen, Absorbieren und Kondensieren, im zweiten Teil behandelt derselbe Röhren, Rohrleitungsteile und Absperrorgane. Die einzelnen Gegenstände werden nicht nur allgemein charakterisiert, sondern es werden sämtliche Hauptmaße angegeben, tabellarisch zusammengefaßt und an schematischen Figuren erläutert. Die Firma, welche so viele Neuerungen mit Erfolg einführte, hat sich das anerkennenswerte Ziel gesetzt, Normalien für die Steinzeugindustrie zu schaffen. —s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 259765 vom 21. VII. 1911. **Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann in Worms a. Rh. Verfahren zur Behandlung von Johannisbrotkernen.** Es wurde gefunden, daß Schwefelsäure eine trennende Wirkung auf die Hülsen einerseits und die von ihnen umgebene Kernmasse andererseits ausübt und zwar so, daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur lösend auf die Hülsen wirkt, während sich die Kernsubstanz bei der gleichen Temperatur nur sehr langsam und unvollkommen löst. Hierbei werden die Hülsen in die Form eines voluminösen hochporösen Körpers übergeführt, der wegen seiner großen Porosität als Aufsaugemittel in vielen gewerblichen Betrieben Verwendung finden kann. 100 kg Johannisbrotkerne werden z. B. mit 200 kg Schwefelsäure (von mindestens 75% H_2SO_4) etwa 5 Stunden lang unter starkem Umrühren behandelt. Schwefelsäure von geringerem Gehalt an H_2SO_4 wirkt nur sehr langsam ein, dagegen ist solche von 80—85% von schneller und guter Wirkung. Nach Verlauf von 5 Stunden wird die dickflüssige schwarze Säure abgesaugt und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Dabei scheiden sich große Mengen eines sehr voluminösen, oben bereits erwähnten Produktes aus. Die von der anhängenden Schwefelsäure möglichst befreiten Kerne werden alsdann unter Bürsten mit kaltem Wasser gewaschen, zentrifugiert und gewaschen. Ihre Weiterverbreitung nach bekannten Verfahren bietet keine weiteren Schwierigkeiten. K.

D. R.-Patent Nr. 259665 vom 28. IX. 1911. **Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. Verfahren zur Verbesserung der antiseptischen, insektiziden und fungiziden Wirkung von Teerölen, die vorzugsweise zur Konservierung von Holz dienen sollen.** Es hat sich in der Praxis herausgestellt, daß den in den Teerölen hauptsächlich vorhandenen Phenolen der Benzolreihe in Bezug auf konservierende und desinfizierende Wirkung nur geringe Bedeutung zukommt. Vor allem ist die Dauer dieser Wirkung nur gering, da solche Phenole in kurzer Zeit nach dem Anstrich an der Luft sich verflüchtigen, sowie auch durch Wasser leicht ausgewaschen werden. Infolgedessen übt die Anwesenheit der Phenole der Benzolreihe in den Teerölen, so insbesondere in dem Holzkonservierungsöl, nur eine momentane Wirkung aus, die durch Verdunstung der Phenole und durch deren Auslaugung sehr bald verschwindet, worauf dann nur das indifferente Teeröl, das an sich nur wenig antiseptisch wirkt, zurückbleibt. Die genannten Uebelstände haben sogar schon dazu geführt, daß man die Teeröle in der verschiedenartigsten Weise behandelte, um ihre desinfizierenden Eigenschaften zu erhöhen. So erklärt sich die Behandlung der Teeröle mit Chlor sowie die Verstärkung der Teeröle mit Chlorzink und anderen organischen und anorganischen Metallsalzen, wie Kupfer-, Blei-, Arsen-, Silber-, Quecksilber- und anderen Metallverbindungen; endlich hat man auch bereits ein Nitrieren der Teeröle vorgenommen. Gegenstand voliegender Erfindung bildet nun ein Verfahren, die antiseptischen, insektiziden und fungiziden Wirkuugen der Teeröle, und zwar sowohl der phenolreichen als auch der phenolarmen in hervorragender Weise zu erhöhen und vor allem diese Wirkung zu einer lange andauernden zu gestalten. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man die Teeröle mit höheren Phenolen, d. h. mit denjenigen der Naphthalinreihe und der Anthracenreihe versetzt. K.



D. R.-Patent Nr. 259075 vom 2. IV. 1911. Deutsche Werkstätten für Handwerkskunst G. m. b. H. in Hellerau bei Dresden. Verfahren zur künstlichen Verfärbung von Werkhölzern für die Kunsttischlerei. Das vorliegende Verfahren schließt sich einem anderen bekannten Verfahren zur künstlichen Verbräunung von Hölzern darin an, daß man Ammoniak in gasförmigem Zustande in einem dicht geschlossenen Gefäß bei künstlicher Wärme mit Ueberdruck auf das Holz einwirken läßt. Das vorliegende Verfahren zeichnet sich aber dadurch aus, daß man diese Behandlung in Gegenwart von Kalk oder einem anderen wasseraufnehmenden Mittel vor sich gehen läßt. Dadurch erreicht man eine schnelle durchgreifende Verfärbung unter gleichzeitiger Veränderung der Saftstoffe des Holzes in günstigem Sinne, im Gegensatz zu dem vorbekannten Verfahren, bei welchem wesentlich nur die ohnedies bekannte Ammoniakräucherung (freilich unter Durchdringung des ganzen Holzes) und auch diese ihrer Natur nach nur bei stark gerbstoffhaltigen Hölzern erzielt wird. Die durch diese Verfärbung erhaltene Farbe ist wenig beständig, und eine wesentliche Veränderung der Saftstoffe findet nicht statt. Die Ausführung des Verfahrens kann unter Benutzung des in der Zeichnung dargestellten Apparates vor sich gehen. Als Apparat ist ein solcher stehender Bauart angenommen; für den Großbetrieb kommen vorteilhaft Kessel liegender Bauart in Betracht. Das durch den Deckel b dicht zu verschließende Gefäß n mit Heizmantel c wird zunächst mit dem verfärbenden Mittel beschickt, das in Form einer den Gefäßboden deckenden Schicht d eingetragen wird. Als verfärbendes Mittel kommt hauptsächlich Ammoniak in Betracht. Dieses kann als kohlensaures Ammoniak angewendet werden, welches Salz den Vorteil hat, schon bei niedriger Temperatur in seine Bestandteile zu zerfallen, also das wirksame Ammoniak freizugeben. Ammoniak kann aber auch aus einer Mischung von schwefelsaurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk erzeugt werden. Um ein anderes Verfärbungsmittel zu nennen, so kann man z. B. Tabakabfälle mit gelöschtem Kalk mischen, um Pyroldämpfe zu erzeugen. Auf einen Zwischenboden e, unter dem sich über der Schicht d etwas freier Raum befindet, werden die Werkhölzer f gestellt. Zwischenlagen g oder andere geeignete Mittel halten die Hölzer in ihrer Stellung fest. Oben darauf kommt ein offener Behälter h, welcher gebrannten Kalk enthält. Das so beschickte Gefäß wird durch den Deckel luftdicht verschlossen. An den Rohrstutzen i auf dem Deckel schließt man die Luftpumpe an, wenn mit Luftleere gearbeitet werden soll. Manometer k und Thermometer l sind am Deckel ebenfalls anzubringen. K.

Britisches Patent Nr. 23139/1911. Henri Monseur in Angleur-lez-Liège (Belg.). Konservierung von Holz oder anderen organischen Stoffen. Die Stoffe werden mit einer Phenol oder ein Aequivalent dieses Antiseptikums enthaltenden ammoniakalischen Lösung eines Schwermetalls (Kupfer, Zink) behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 450567. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zum Färben von Kautschuk. Man behandelt den Kautschuk oder die kautschukähnlichen Stoffe mit organischen Farbstoffen und vulkanisiert sie alsdann. K.

Französisches Patent Nr. 450561. Francis Alban Byrne. Verfahren und Vorrichtung zum Koagulieren und Behandeln des Kautschuks. Der Latex wird mit Gasen oder Dämpfen, die von der Holzteer- oder Holzdestillation herrühren, behandelt. Die Vorrichtung besteht aus einem Holzteerbehälter- und Vergaser und einem Behälter, in dem der Milchsaft den Gasen ausgesetzt wird. K.

Französisches Patent Nr. 450452. Francis Alban Byrne. Verfahren zum Koagulieren und Behandeln von Kautschuk. Man unterwirft den Latex der Einwirkung der von der Holzdestillation herrührenden Gase. K.

Französisches Patent Nr. 16662 (Zusatz zum Patent Nr. 421650). Wilhelm Pahl. Verfahren zum Koagulieren des Milchsaftes kautschukliefernder Pflanzen. Der Milchsaft wird mit einem Gemisch von Kohlensäure und Salz- oder Ameisen- oder einer anderen Säure behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 449913, Ernest Wiart. Anwendung von überhitztem, vollkommen trockenen Dampfes zur Trocknung von Holz und anderen feuchten Stoffen. Der Wasserdampf wird in dem Trockenraum überhitzt und direkt auf die zu trocknenden Stoffe zur Einwirkung gebracht. K.

Französisches Patent Nr. 451571. Kamill Nesztor. Verfahren und Einrichtung zum Imprägnieren von Baumstämmen mit chemischen Verbindungen und Farbstoffen aller Art. Man treibt die Imprägnierflüssigkeit unter Druck oder saugt sie durch den Baumstamm hindurch. Die Einrichtung besteht aus einer dicht auf das eine Ende des Stammes aufgesetzten und mit einem Flüssigkeitsrohr versehenen Kappe. K.

Französisches Patent Nr. 16764 (Zusatz zum Patent Nr. 435809). Henri Carroll Verfahren zur Regenerierung von Altkautschuk. Man wendet dabei Stoffe an, die sich von rohem, destillierten Suintine, Teeren und Wollpech ableiten. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58573. William Marshall Callender in Beauregard (England). Verfahren zur Herstellung von Gummifermenten. Der Milchsaft der Gummipflanzen wird der Einwirkung proteolytischen Fermentes unterworfen, das in neutraler oder schwachalkalischer Lösung wirksam ist. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57971. Leonhard Pink in Berlin. Verfahren zum Ueberziehen von Korken mit einer widerstandsfähigen, neutralen Schicht. Die mit einer Zelluloid- oder Nitrozelluloselösung imprägnierten bezw. überzogenen Korke werden nach dem Trocknen mit Schwefelsäure (60° Be) behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1054756. Carleton Ellis in Larchmont (New York). Verfahren zum Konservieren von Holz und Holzgegenständen. Man imprägniert das Holz mit einer viskosen Asphaltsubstanz, der eine giftige Mineralsubstanz (Kupferverbindung) zugesetzt wurde. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1054597. La Fayette Moore in Jacksonville (Florida). Verfahren zur Behandlung von Stabholz. Man bringt das Holz in Stapeln in einem mit feuchter Luft beschickten Raum, erhöht die Temperatur in dem Raum bis zum Sieden des Wassers, nimmt alsdann das Holz heraus, bindet es, um das Sichwerfen zu verhindern, so, daß während des Einlaufens und Schwellens seine Spannung gleichmäßig bleibt. Endlich wird das Holz in einem Trockenofen getrocknet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1052851. James M. Skinner in Philadelphia. Verfahren zur Behandlung der hölzernen Scheidewände für Akkumulatoren. Die hölzernen Platten werden in eine wässerige Lösung von neutralem Natriumbisulfit bei 100—175° eingetaucht, gewaschen und unter Druck getrocknet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1051580. Benjamin Heap in Clifton-Junction bei Manchester in England. Verfahren zur Behandlung von für Akkumulatoren bestimmtem Holz. Das Holz wird mit einer alkoholischen Lösung eines geeigneten Extraktionsmittels (Alkali) behandelt, gewaschen und getrocknet. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Britisches Patent Nr. 23629/1912. Eduard Siefert-Schwab in Neunkirchen (Oesterreich). Verfahren zur Herstellung unlöslicher Gummis. Man kocht die Gummi in einer wässerigen Lösung eines alkalischen Oxydationsmittels (Perborat). K.

Britisches Patent Nr. 24882/1912. Sydney James Ward in London. Befestigung von Textilstoffen auf der Innenseite von gerieftem Leder oder Stoff, der zum Bedecken von Motorwagen oder anderen Wagen dient. Das Leder wird innen mit einer Guttaperchalösung überzogen und dann das Gewebe unter Erwärmen aufgepreßt. K

Französisches Patent Nr. 450459. Lootens & Cie. Verfahren zur Herstellung einer Masse zum Dichtmachen von Luftkammern. Man mischt Glykose, Glyzerin, Naphtha, Holzmehl, Gummiarabikum, Harz und Talk. K.

Französisches Patent Nr. 450200. Rolland s' Ochaucourt. Neues Produkt zur Sicherung der Dichtheit von Verbindungen und zur Beseitigung von Rissen in Gefäßen aus Zink, Stein und Zement. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Kohlenteer und Harz. K.

Französisches Patent Nr. 451397. Georg Deuerling. Verfahren zur Herstellung von besonders zu Nahrungsmittelzwecken dienender Gelatine. Man läßt die flüssige Gelatine langsam über eine langsam in Drehung befindliche Trommel laufen und führt sie alsdann durch ein Transportband oder dgl. in einen Trockenkanal. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58303. Manufacture de Tresses et de Tissus in Saint-Quentin (Frankreich). Verfahren zur Behandlung von strohähnlichen Bänden. Geflechten und dgl. Die durch Zusammenkleben von Gespinstfasern hergestellten Bänder, Tressen oder dgl. werden vor dem Färben mit Formaldehyd oder einem anderen Gelatine unlöslich machenden Stoff behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58471. Fritz Hesse in Dresden. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Ueberziehen von Faserstoffen mit Klebstoffschichten unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel. Das Gewebe oder der sonstige Stoff, auf den das Klebemittel in Pulverform aufgebracht wird, wird zwecks Lösung des Klebemittels mit einem durch ein Klebemittel verdickten Lösungsmittel behandelt. Kunstleder wird unter Verwendung von Zelluloid oder Nitrozellulose in Pulverform dadurch erhalten, daß das Leder zwecks Lösung des Zelluloid- oder Nitrozellulosepulvers mit einem durch diese Stoffe verdickten Lösemittel behandelt wird. K.

Schweizerisches Patent Nr 57991. Dr. Coniway Freiherr von Girsewald in Berlin-Halensee. Verfahren zur Gewinnung von Leim. Das in einem Apparat eingeschlossene leimgebende Rohmaterial (Knochen) wird vor jeder Auslaugung höchstens 15 Minuten lang der Einwirkung von Wasserdampf von $2^1/_2$ Atm. Druck ausgesetzt und dann wird der Apparat jedesmal sofort evakuiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1053719. Andrew A. Dunham und Henry O. Dunham in Bainbridge (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung eines Klebmittels. Man läßt auf Stärke Oxalsäure einwirken und neutralisiert mit Ammoniak, es resultiert wie mit Wasser und einer Mineralbase ein stark klebendes Produkt. K.



Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 260278 vom 22. X. 1911. Robert Rafn in Nürnberg. Verfahren zur Erzeugung haltbarer Metallüberzüge auf biegsamen Stoffen, wie Gespinstfasern, Geweben oder Federn. Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung haltbarer Ueberzüge auf Produkten von feinporigem oder faserigem Gefüge, wie z. B. Gewebestoffe, Garne, natürliche oder künstliche Fäden und Haare, Holz, natürliche und künstliche Federn, Leder, Horn usw. Die Erfindung besteht in der Anwendung der bekannten Zerstäubung von Metallelektroden durch hochgespannten Strom in einem Raum von hoher Gasverdünnung neben den zu überziehenden Produkten. Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht darin, daß auf Stoffen der erwähnten Beschaffenheit, ohne Vorbehandlungen — z. B. Leitendmachen — und ohne Einhängung in Bäder, Ueberzüge, insbesondere solche zu Verschönerungszwecken, hergestellt werden können, die einerseits die Biegsamkeit und Weichheit des Materials keineswegs beeinträchtigen, andererseits durch Biegen oder Kräuseln nicht im geringsten leiden. Es ist anzunehmen, daß die einzelnen zerstäubten Teilchen in die porige Oberfläche hineindringen und da einzeln haften. Wenn man nun statt der Induktionsrolle oder Leydenerbatterie, wie sie bei den in der Literatur beschriebenen Versuchen meistens verwendet worden ist, einen für den Fall berechneten Wechselstromtransformator als Stromquelle benutzt, so ergibt sich eine so günstige Stromausbeute, daß, abgesehen von den oben erwähnten Vorteilen das Verfahren auch auf anderen Gebieten des Metallisierens mit den bisherigen Methoden konkurrieren kann. Die zu überziehenden Gegenstände werden zwischen zwei in einem evakuierten Gefäß befindlichen Elektroden aus dem betreffenden Metall aufgehängt, oder durch dieses mittels eines Triebwerks hindurchgeführt. Es ist hierbei von Wichtigkeit, daß die Gegenstände durch Schirme aus Glas, Hartgummi oder dergl. so abgedeckt werden, daß nur der mittlere, intensivere Teil des elektrischen Feldes die nützliche Niederschlagsarbeit leistet, da in dem schwächeren, äußeren Felde der Niederschlag leicht matt und dunkel wird. Das auf Gefäßwände und Schirme niedergeschlagene Metall kann, wenn erwünscht, wiedergewonnen werden. K.

D. R.-Patent Nr. 259253 vom 19. IX. 1912. Dr. Heinrich Colloseus in Berlin. Verfahren zur Abscheidung des Kautschuks, der Guttapercha oder Balata und dergl. aus den diese Gummiarten führenden Milchsäften. Das Verfahren besteht darin, die Abscheidung des Gummis und seiner Begleitstoffe in der Weise herbeizuführen, daß man die salzbildenden Bestandteile der Milchsäfte einer doppelten Umsetzung unterwirft. Zu diesem Zweck setzt man den Milchsäften zunächst ein Alkali oder eine andere zur Bildung wasserlöslicher Salze geeignete, äquivalent wirkende Substanz zu und führt die Fällung der festen Bestandteile der Milchsäfte durch den nachträglichen Zusatz von Erdalkali-, Erd-, Schwermetall- und dergl. Salzen oder äquivalent wirkende Substanzen oder Mischungen herbei. Auch kann man die Salze bei der Fällung der vorher mit einem Alkali versetzten Milchsäfte durch die entsprechenden Oxyde oder Hydroxyde ersetzen. Auch kann man das Alkali gemeinsam mit den Oxyden oder Hydroxyden zusetzen. Zweckmäßig verrührt man die Milchsäfte vor, während oder nach dem Alkalizusatz oder dem Zugeben des Fällmittels mit einem die feine Verteilung ermöglichenden Emulgierungsmittel (Seife, Eiweißstoffe und dergl.). Auch können den Milchsäften in irgend einem Stadium des Verfahrens Entfärbungsmittel zugesetzt werden, und kann die Fällung des Gummis in Gegenwart eines Antiseptikums (Kreosot, Phenol, Formalin oder dergl.) vorgenommen werden. K.

D. R.-Patent Nr. 259787 vom 27. I. 1912. Rudolf Reinecke in Frankfurt a. M. und Metall- u. Isolier-Werke G. m. b. H. Meiningen in Meiningen. Verfahren zur Herstellung eines Hartgummiersatzes. Bei dem vorliegenden Verfahren wird ein Gummiregenerat als Bindemittel benutzt, indem zunächst eine geringe Menge aufgeweichten, leimartigen Altgummis unter Zusatz von Schwefel und Oel mit Schiefermehl, Ledermehl und dergl. gemischt und vulkanisiert wird. Diese so gewonnene homogene und dichte Masse dient, nachdem sie zu einem Mehl gemahlen wird, als Grund- und Bindestoff für die den Hauptbestandteil des Hartgummiersatzes bildenden billigen Füllstoffe. Das Verfahren weist also drei Abschnitte auf: Der erste Abschnitt besteht in der Herstellung einer leimartigen Masse aus gemahlenen Gummiabfällen und einem geeigneten Oel durch Kochen; der zweite Abschnitt besteht in der Herstellung eines mehlartigen Grund- und Bindestoffes in der Weise, daß der zunächst erhaltene Leim mit Füllstoffen, wie Schiefermehl, Ledermehl und dergl, unter Zusatz geringwertigen Oeles und Schwefel gemischt, vulkanisiert und gemahlen wird. Der dritte Abschnitt besteht darin, daß der so erhaltene Grund- und Bindestoff mit geringen Mengen billiger Kautschuksurrogate, wie Guayule, Creeps, Balata, Balataregenerat und dergl., unter Zusatz von Wachsen, Harzen und dergl., unter nochmaligem Zusatz von Schwefel gemischt und hierauf diese Mischung nochmals vulkanisiert wird. Das auf diesem Wege gewonnene Produkt besitzt, wenn auch als Zusätze zu dem Grundstoff grundsätzlich und durchweg geringwertigste Materialien der beschriebenen Art genommen werden, alle Eigenschaften des natürlichen Hartgummis, ist demselben sogar in Bezug auf Hitzebeständigkeit, Säurefestigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen heißes Oel und vor allen Dingen Bearbeitungsfähigkeit mindestens gleichwertig. Der Prozentsatz an Altgummi, welcher in dem Ersatzprodukt nach dem vorliegenden Verfahren enthalten ist, ist so gering, daß dieser nur als Bindemittel zur Wirkung gelangt, dabei aber vermöge des Herstellungsverfahrens so gleichmäßig verteilt ist, daß ein absolut homogenes, die gleichen Eigenschaften in allen Teilen aufweisendes Endprodukt entsteht. K.

D. R.-Patent Nr. 259840 vom 29. VI. 1912 (Zusatz zum D. R.-Patent Nr. 246443). Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Nach dem Verfahren des Hauptpatentes 246443 werden harz- oder kautschukähnliche Körper in der Weise erhalten, daß man chinesisches Holzöl bezw. Holzölfettsäuren oder deren Substitutionsprodukte, Ester oder Salze mit Aminoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel erhitzt. Die nach diesem Verfahren herzustellenden bezw. hergestellten Körper erhalten einen höheren Schmelzpunkt und Härtegrad sowie größere Elastizität, wenn man sie bei neutraler, alkalischer oder saurer Reaktion mit Formaldehyd in Lösung oder Gasform behandelt, oder wenn man schon die Reaktion selbst, durch welche die harzähnlichen oder kautschukartigen Körper entstehen, bei Gegenwart von Formaldehyd vor sich gehen läßt. Zur Ausübung des Verfahrens werden die harzähnlichen oder kautschukartigen Körper vorteilhaft in der Wärme, also im geschmolzenen Zustande, mit Formaldehyd in Gasform oder dessen Lösungen in Wasser oder Methylalkohol oder Aethylalkohol und dergl., vorteilhaft unter Kneten, behandelt. Die Behandlung kann selbstverständlich auch so geschehen, daß man die harzähnlichen oder kautschukartigen Körper in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Benzol, Terpentinöl, Tetrachlormethan, Azeton und dergl.) löst und auf diese Lösungen vorteilhaft in der Wärme Formaldehyd in Gasform oder Lösung einwirken läßt. Die Behandlung kann bei neutraler, alkalischer oder saurer Reaktion erfolgen. K.

D. R.-Patent Nr. 259666 vom 21. VI. 12. Hidl-Ite Leather Company, Eingetragene Genossenschaft in Brockton, Mass., V. St. A. Verfahren zur Herstellung einer Grundmasse für Tafeln aus Kunstleder. Zu einer gewissen Menge Zellulose irgendwelcher Herkunft, angenommen, zu 400 Teilen, fügt man eine genügende Menge 3prozentiger Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, bis die Zellulose bedeckt ist, worauf man das Gemisch zweckmäßig für einige Zeit erwärmt. Man erhält hierdurch eine dicke Paste, zu welcher man ein Chromsalz, zweckmäßig Natriumbichromat, im Verhältnis von 400 Teilen Paste auf 100 Teile Bichromat hinzufügt. Die Reaktion zwischen dem Chromsalz und der bei der Herstellung der Hydrozellulosepaste verwendeten Säure ergibt ein unlösliches Chromoxyd, welches sich in der Paste gleichmäßig verteilt. Auch diese Reaktion wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur vorgenommen und wenn die Hydrozellulose nicht genügend sauer ist, so muß man noch etwas mehr Säure hinzusetzen, bis das ganze Bichromatsalz in Chromoxyd umgewandelt ist. Zu dem so gewonnenen Füllmaterial setzt man 1200 Teile in einer Zerreißmaschine zerkleinertes Leder hinzu und mischt das Ganze gründlich durch. Die Zellulosemasse hat keine chemische Wirkung auf die Lederteilchen, die Fasern behalten daher ihre Elastizität und Struktur vollständig bei. Das Vermischen der Füllmasse mit dem Leder hat vielmehr die Wirkung, daß man vollständig wasserdichte Ledertafeln erhält, weil die Hydrozellulose aus außerordentlich feinen, nichtfaserigen Teilchen besteht, die die Lederfasern einhüllen und die leeren Zwischenräume zwischen denselben ausfüllen. Die Tafeln weisen daher eine glatte und gleichmßige Oberfläche auf. Die Hydrozellulosefüllmasse trägt auch zur schnellen Bildung eines Niederschlages auf dem Fjlz in der Naßpresse und demgemäß zur schnellen Bildung der Tafeln bei. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man 300 Teile Zellulose dadurch in Hydrozellulose verwandelt, daß man sie mit einer 3prozentigen Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt und nach Beendigung der Reaktion eine leichtflüssige Emulsion aus 50 Teilen Mineralöl, 75 Teilen Harz, 25 Teilen Oelsäure und 25 Teilen Natriumkarbonat und eventuell Wasser hinzusetzt. Die Emulsion wird mit der Hydrozellulose in einem Behälter vermischt, worauf man ein geeignetes Fällungsmittel, etwa Aluminiumsulfat, hinzufügt und die Masse gründlich durchrührt. Dadurch entsteht ein unlöslicher Niederschlag, welcher zusammen mit der übrigen Masse und vorher zerkleinerten Lederteilchen in einer Mischmaschine behandelt wird. Die Zellulose zusammen mit dem Niederschlage und anderen wasserdichtmachenden Bestandteilen füllt die Zwischenräume zwischen den Lederfasern aus und umhüllt dieselben vollständig, wodurch eine Masse entsteht, welche in Tafeln verwandelt, nicht nur wasserdicht, sondern auch fest, dehnbar und polierfähig ist. K.

D. R.-Patent Nr. 259722 vom 26. V. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Cöln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz brauchbaren Produkts. Zusatz zum Patent 250920. Durch das Patent 250920 ist ein Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz geschützt, das darin besteht, daß man das von Kondakow im Journal für praktische Chemie Bd. 64, S. 109/110, beschriebene Produkt mit basischen Agenzien behandelt. Es wurde nun gefunden, daß durch Zusatz von gerbstoffartigen Körpern, wie Tannin, zu dem Kondakowschen Produkt ebenfalls ein brauchbarer Kautschukersatz hergestellt werden kann. Das sonst krümelige und sehr schnell verharzende Material wird durch Mischen mit geringen Mengen dieser Körper haltbar und technisch brauchbar. Vor der Behandlung mit

basischen Agenzien hat das Verfahren den Vorzug der Verwendung nichtgiftiger Substanzen. Beispiel: 100 Teile Kondakowsches Produkt werden mit 6 Teilen Tannin auf der Walze zu dünnen Fellen ausgezogen. Dieselben halten sich vorzüglich an der Luft und können als gutes Kautschukersatzmittel Verwendung finden. K.

Britisches Patent Nr. 14527/1912. Hide-Ite Leather Company in Brockton (Plymouth), V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Grundlagen für Lederplatten. Man mischt Hydrozellulose (und eventuell ein Chromsalz) und zerschnittenes Leder. K.

Britisches Patent Nr. 24041/1912. William John Luxmoore in London. Plastische Massen. Die Massen bestehen aus Kautschuck u. dgl. und Syrolith (britisches Patent Nr. 13601/1909).

Britisches Patent Nr. 26325/1911. Nino Magelesen in Christiania (Norwegen). Verfahren zur Herstellung eines elastischen und feuerfesten sowie gegen Wasser und Säuren widerstandsfähigen Materials. Man mischt Kalziumkarbonat und Wasserglas mit Asbest, setzt gleichzeitig eine Säure oder dgl. zu und setzt die pastöse oder plastische Masse der Luft aus oder erhitzt sie. K.

Britisches Patent Nr. 4796/1912. Edward Charles Robert Marks in London. Plastische, zur Herstellung von Füllungen für Schuhsohlen bestimmte Masse. Schwammartiges Material, z. B. koaguliertes Oel wird mit einem gelatinösen und harzigen Bindemittel gemischt. K.

Britisches Patent Nr. 25449/1911. Wladimir Plinatus in Berlin. Verfahren zur Herstellung bestimmter Massen. Man behandelt Kolloide in Gegenwart von Glyzerin und neutralen oder saueren Estern polyvalenter Alkohole oder nur der letzteren mit Chromverbindungen. K.

Britisches Patent Nr. 3312/1912. Friedrich Conrad Schneider, Rudolf Reinecke und Ernst Knoll in Meiningen. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für vulkanisierten Kautschuk. Zunächst stellt man sich eine leimartige Masse durch Kochen von gemahlenem Kautschukabfall und Oel (Leinöl) her, dann nimmt man einen Füllstoff wie pulverisierten Schiefer, zerschnittenes Leder oder dgl. und ein billiges Oel sowie Schwefel, und vereinigt ihn mit einer geringen Menge der leimartigen Masse, vulkanisiert das Gemisch und pulverisiert es. Schließlich mischt man das Letztere mit Kautschukersatzmitteln und Oelen, Wachsen und dgl. und Schwefel und vulkanisiert das Ganze. K.

Britisches Patent Nr. 22255/1912. Dr. Heinrich Colloseus in Berlin. Verfahren zur Abscheidung von Kautschuk, Guttapercha und Balata aus den diese enthaltenden Milchsäften. Die Milchsäfte werden erst mit Alkali oder dgl. zwecks Herstellung wasserlöslicher Verbindungen behandelt und dann werden die festen Bestandteile der Säfte durch Erdalkalimetallsalze, Erdmetallsalze oder Gemische Beider gefällt. K.

Britisches Patent Nr. 4332/1912. Harold Jackson in Garatany (Lancaster) Verfahren zur Herstellung von Papier, Lederimitation oder Pack- oder Isoliermaterial. Man mischt Papierbrei, mechanisch hergestelltes Kollodium oder ebensolche Zellulose. K.

Französisches Patent Nr. 450947. Societé Bévandy. & Cie. Drehbare Form zur Herstellung von Perlen und anderen aus plastischen Massen herstellbaren Gegenständen. Die Vorrichtung besteht aus zwei sich tangential berührenden und sich in entgegengesetztem Sinne drehenden Zylindern, in deren Peripherie Aushöhlungen vorgesehen sind, die beim Drehen der Zylinder nach und nach einander gegenüber zu stehen kommen. K.

Französisches Patent Nr. 16854 (Zusatz zum Patent Nr. 432264). Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung neuer unentzündbarer und nicht brennbarer Zelluloidarten. Man verwendet Kombinationsprodukte der Phenolat- oder Alkoholatsalze oder der Gemische beider mit Chlorderivaten des Aethylens oder Azetylens oder anderen aliphatischen Chlorverbindungen und kocht diese stark. K.

Französisches Patent Nr. 452006. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer kautschukartigen Substanz. Man erhitzt das Kondakowsche Polymerisationsprodukt aus β-γ-Dimethylerythren (Journal für praktische Chemie, Bd. 64, S. 109/110) auf 150—200° (im Autoclaven). K.

Französisches Patent Nr. 16841 (Zusatz zum Patent Nr. 448711). Henry Drefus. Verfahren zur Herstellung synthetischer Kautschuks und ihrer Zwischenprodukte. Die Polymerisation der Kautschukzwischenprodukte wird mit Hilfe von Kohlensäure in Gegenwart von Kautschukpolymerisationsmitteln (Eiweiß, Cyanamid, Guanidin) durchgeführt. K.

Französisches Patent Nr. 450635. Franz Thomas. Verfahren und Vorrichtung zur Bildung von aus Kasein geformten Gegenständen. Man läßt alkalische Kaseinlösungen oder -emulsionen auf die Oberfläche einer Formaldehydlösung und Salzlösung in der Weise auffließen, daß man in der Fällflüssigkeit eine Anzahl von Räumen entsprechend der Dicke der herzustellenden Gegenstände anordnet und in diese die Kaseinflüssigkeit einfließen läßt. Die Vorrichtung besteht aus einer Grundplatte, auf der eine Anzahl von Gefäßen in der Art angeordnet sind, daß sie alle gleichzeitig mit der Platte aus dem Fällbade herausgehoben werden können.

Französisches Patent Nr. 16938 (Zusatz zum Patent Nr. 441655). Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Substanz. Man behandelt das Kondekowsche Produkt aus β-γ-Dimethylerythren (Journal für praktische Chemie, Bd. 64, S. 109—110) mit gerbenden Mitteln (Tannin) oder natürlichem Kautschuk. K.

Französisches Patent Nr. 450668. Franz Thomas. Verfahren zur Herstellung gefärbter, verzierter Gegenstände aus Kasein. Man läßt in ein aus Formaldehyd und einem Erdalkalisalz bestehendes Fällbad gefärbte Alkalikaseinatlösungen einlaufen. K.

Französisches Patent Nr. 450746. Léon Desvaux. Plastische unentzündbare Masse zur Herstellung von Kämmen u. dgl. Man mischt Gelatine mit einem Fettsäureester der Zellulose (Zelluloseazetat). K

Französisches Patent Nr. 16773 (Zusatz zum Patent Nr. 416644). Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappy, Verfahren zur Herstellung eines elastischen, kautschukähnlichen Produktes aus tierischen Stoffen. Man läßt bei Temperaturen bis 90° Seefische oder Süßwasserfische kochen, fällt in dem Extrakt die Eiweißstoffe durch Schwefelsäure oder schweflige Säure, fügt Barium- oder Kalziumhydrat zu der von den Eiweißstoffen abfiltrierten Lösung, neutralisiert mit Kohlensäure und verdampft die wieder filtrierte Lösung mit Formaldehyd im Vakuum. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58500. Dr. Iwan Ostromislensky und Direktion der Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen. Die Polymerisationsprodukte des Chlorvinyls oder Bromvinyls bezw. deren Homologen oder die Polymerisationsprodukte der Gemische dieser Stoffe werden der Einwirkung von Metallen oder Wasser oder alkoholischem Kali oder aromatischen Aminen ausgesetzt und wieder einfach in Lösung oder in irgend einer Flüssigkeit hoch erhitzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58240. Dr. Iwan Ostromislensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen. Auf Halogenverbindungen von Kohlenwasserstoffen der Divinylreihe in Lösung oder freiem Zustande läßt man Metalle oder Metallgemische oder Amalgame in Gegenwart oder Abwesenheit von Kontaktstoffen einwirken, wobei der Prozeß bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur geführt und eventuell durch Sonnenlicht oder ultraviolette Strahlen oder dunkle elektrische Entladungen beschleunigt wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58735. Albin Baer in Potsdam. Verfahren zur Herstellung für beliebige Verwendungszwecke brauchbarer plastischer Massen. Asphalt oder Harze, Lösungsmittel wie Petroleum oder dgl., Kalk oder andere Oxyde, Schwefel oder Schwefelverbindungen werden mit gepulvertem Natriumsilikat oder dgl. zu einer homogenen Masse verkocht und dieser gegebenenfalls noch Oele, Teere, Farben, Füll- oder Härtungsmittel zugesetzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58788. Dr. phil. Iwan Ostromislensky und Direktion der Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk und kautschukähnlichen Massen. Isopren, seine Homologen oder Analogen werden in Lösung oder in freiem Zustande der Wirkung von ultravioletten oder Kathoden- oder Röntgenstrahlen oder stillen elektrischen Entladungen mit oder ohne Zusatz von Kontaktstoffen ausgesetzt, wonach der unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff — falls solcher vorhanden — in üblicher Weise von dem gebildeten Kautschuk entfernt wird. K.

Schweizerisches Patent Nr. 58686. Sigismond de Medveczky in Budapest (Ungarn). Verfahren zur Herstellung einer Zelluloidglasmasse. In einer konzentrierten wässerigen Lösung eines wasserlöslichen Silikats wird frisches Zelloidin so lange gekocht, bis sich die Lösung mit den löslichen Teilen des Zelloidins möglichst gesättigt hat, worauf die mechanisch weiter verarbeitete Masse mit einer alkoholischen Lösung von Kampfer behandelt wird. K.

Schweizerisches Patent Nr. 58004. James Hamilton in New York. Verfahren zur Herstellung von Prägefolie aus harzartigen Substanzen. Eine harzartige Substanz wird geschmolzen, von den sie im geschmolzenen Zustande klebrig machenden Bestandteilen befreit, in einem Lösungsmittel gelöst ev. ein Oel zugesetzt und die Lösung auf eine glatte Oberfläche ausgegossen. Hier erstarrt die Lösung zu einer dünnen Schicht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 57993. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Bei der Polymerisation des Isoprens werden hierbei als indifferent geltende organische Substanzen (Eiweiß, Blutserum, Harnstoff, Glyzerin usw.) zugesetzt und hierdurch schon die Polymerisation bei niederer Temperatur ermöglicht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 58143. Badische Anilin- & Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur



Darstellung von künstlichem Kautschuk. Bei der Polymerisation von Isopren werden nur sehr geringe Mengen saurer Substanzen als die Polymerisation fördernde Mittel zugesetzt, z. B. 0,002% Schwefelsäure auf die Menge des Isoprens. K.

Schweizerisches Patent Nr. 57994. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Butadien wird der Einwirkung eines Alkali- oder Erdalkalimetalles ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 57920. Rudolf Friedrich Gentsch in St. Gallen (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von Strohplatten für das Baugewerbe. Stroh wird mit einer Lösung von kieselsaurem Kali unverbrennbar gemacht, in ein Bindemittel getaucht, zusammengefügt, zwischen Platten gelegt und unter ständigem Druck getrocknet. K.

Schweizerisches Patent Nr. 58421. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Das von Kondakow im Journal für praktische Chemie Bd. 64 S. 109/110 beschriebene Polymerisationsprodukt aus β-γ-Dimethylerythren wird mit einem alkalischen Mittel behandelt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Kunstseide. Wie bekannt geht man in Deutschland immer mehr zum Viskose-Verfahren über, während das Nitrozellulose-(Kollodium-)Verfahren nicht mehr rentabel ist, was hauptsächlich mit den teuren Alkohol- und Aetherpreisen in Deutschland in Zusammenhang gebracht wird. Aber auch in Belgien, wo der letztere Faktor nicht sich so geltend macht, zeigt sich die geringere Konkurrenzfähigkeit des Chardonnet-Verfahrens. Die Fabrique de soie artificielle de Tubize hat zwar für 1912 noch 12½% Dividende verteilen können, ist aber jetzt auch im Begriffe, sich für ein neues, und zwar für ein Viskose-Verfahren einzurichten. Mithin hat wieder eine der ältesten und bedeutendsten Chardonnet-Fabriken von dem teuren und umständlichen Nitrozellulose-Verfahren abgelassen und ist zu der billigeren und einfacheren Viskose-Fabrikation übergegangen. Auch die Chardonnet-Kunstseidefabrik in Besançon (Frankreich) soll in der Ausarbeitung eines neuen Verfahrens begriffen sein. F.

Technische Notizen.

Dr. H. Lebach, Bakelite und seine Verwendung. (Vortrag in der Birmingham and Midland Section der Society of Chemical Industry.) Bei der Vereinigung von Aldehyden, besonders Formaldehyd, mit Phenol oder Kresolen entstehen neben kristallisierten Produkten, welche entweder der Klasse der Phenolalkohole oder derjenigen des Diphenylmethans angehören, Harze, beziehungsweise harzähnliche Substanzen. Diese zerfallen in zwei Klassen: I. Verbindungen mit einem Verhältnis von 15 Molekülen Phenol zu 14 Molekülen Formaldehyd sind löslich und schmelzbar und man hat versucht, sie als Schellackersatz in den Handel zu bringen (Blumer, De Laire, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer). Baekeland hat diese Körperklasse, welche mit den Saliretinen, den polymerisierten Anhydriden der Phenolalkohole in engem Zusammenhang steht, unter dem Namen „Novolak" zusammengefaßt. II. Zur anderen Klasse, welche von Lebach den Gattungsnamen „Resite" erhalten hat, gehören die unlöslichen und unschmelzbaren plastischen Substanzen, welche bei Anwendung eines Formaldehydüberschusses besonders unter der Einwirkung basischer Kondensationsmittel entstehen und die unter den Namen „Bakelite", „Resinit" und „Condensite" seit einiger Zeit im Handel sind. In ihren Anfangsstadien ähneln sie sehr den „Novolak"-Produkten und sind ebenso wie diese löslich und schmelzbar, enthalten also wahrscheinlich noch Hydroxylgruppen; daher ihre gemeinschaftliche Bezeichnung als „Resole". Beim Erhitzen aber gehen sie im Gegensatz zu „Novolak" über die Zwischenstufe des „Resitols" in die „Resite" über. Man muß also die zweite Klasse der harzähnlichen Stoffe in drei Unterabteilungen einteilen:

1. Resol (löslich und schmelzbar) beim Erhitzen übergehend in
2. Resitol (in der Wärme erweichend und in einigen Lösungsmitteln quellbar). Dieses verwandelt sich bei weiterem Erhitzen schließlich in
3. Resit (unlöslich und unschmelzbar, von großer chemischer und mechanischer Widerstandsfähigkeit).

Auch Novolak kann in Resit übergeführt werden, jedoch nur auf chemischem Wege, nämlich durch Einführung einer Methylengruppe (Lebach, Baekeland, Aylsworth).

Die ersten Resite wurden von Kleeberg, Smith, Luft und Story hergestellt, jedoch hat sich keines der Verfahren für die Technik als brauchbar erwiesen. Einzig ein nach Story hergestellter Lack hat in der Messingindustrie Anwendung gefunden.

Dr. L. H. Baekeland und der Vortragende fanden im Jahre 1907 gleichzeitig und unabhängig die Kondensationswirkung basischer Substanzen, welche ein besonders glattes und schnelles Arbeiten ermöglichen. Gleichzeitig wurden Formungs- und Härtungsverfahren ausgearbeitet, welche eine weitere Verbesserung und Beschleunigung mit sich brachten. Bei den früheren Verfahren mußte mit Rücksicht auf die durch entweichende Dämpfe verursachte Blasenbildung die Ueberführung der Resole in Resite bei einer unter 100° C. liegenden Temperatur ausgeführt werden, was ein sehr vorsichtiges, langsames Arbeiten bedingte. Baekeland bringt die Resole in einen modifizierten Autoklaven, Bakelisator genannt, in welchem sie unter einem den jeweiligen Dampfdruck übersteigenden Ueberdruck erhitzt werden. Mit Hilfe dieser Methode kann die Erhitzungszeit durch Erhöhung der Temperatur wesentlich verkürzt werden, ohne daß Blasenbildung auftritt, denn der künstlich erzeugte Ueberdruck verhindert dies vollständig. Statt eines Bakelisators kann auch die Heißpresse verwandt werden, wobei Formung und Härtung gleichzeitig vor sich gehen. Am rationellsten ist eine kombinierte Methode, wobei die Gegenstände erst in der Presse geformt und oberflächlich gehärtet werden, während die endgültige Härtung ohne umschließende Form im Bakelisator oder in einem Trockenofen vorgenommen wird. Für die Formung in der Presse werden die Resole mit Füllmitteln gemischt, besonders solchen fasriger Natur, wie Zellulose oder Asbest. Hierdurch wird das Produkt wesentlich verbessert und verbilligt. Die Resite und Resitmischungen sind bis gegen 300° C. hitzebeständig, dann tritt Verkohlung ein.

Auch durch Zufügung von Säure kann die Erhärtung der Resole beschleunigt werden. Dies hat sich für die Herstellung von Zeitungsklischees und für zahntechnische Arbeiten als brauchbar erwiesen.

Nach den Veröffentlichungen von Baekeland und Lebach sind dann noch die Verfahren von Pollak und Aylsworth bekannt geworden. Pollak kondensiert mit Hilfe geringer Säuremengen, wobei besonders hellfarbige Produkte entstehen sollen. Aylsworth hat die Ueberführung von Novolak durch Einführung von Methylen in Resit technisch ausgearbeitet. Er mischt Novolak mit Trioxymethylen oder Hexamethylentetramin und läßt die Reaktion bei Gegenwart von Füllstoffen in der Wärme vor sich gehen.

Bisher haben nur die von Baekeland und Lebach erfundenen Kunststoffe Bakelite und Resinit größere Verwendung gefunden. Sie werden zur Zeit von der Bakelite-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin, der Bakelite Company Limited in Cowley, England und der General Bakelite Company in New York vertrieben. Die Unterscheidung zwischen Bakelite und Resinit ist heute nur noch willkürlich.

Zum richtigen Verständnis der Verwendungsmöglichkeiten der Resite ist es nötig, die Eigenschaften von reinem Bakelite C, dem Resit kat' exochen, zu kennen. Bakelite C bildet in seiner reinsten Form eine fast farblose oder hellgelbe Masse vom spez. Gewicht 1,25. Es ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität und daher ein erstklassiges Isoliermaterial. Gegen mechanische Einflüsse wie Druck, Reibung und Stoß ist es außerordentlich widerstandsfähig, besitzt dagegen in reinem Zustand nur eine verhältnismäßig geringe Elastizität, die jedoch für die meisten Zwecke ausreicht. Von besonderem Wert ist seine große Hitzebeständigkeit und Feuersicherheit. Bakelite ist ferner beständig gegen den Einfluß von Feuchtigkeit, Dämpfen und gegen nahezu alle Chemikalien, wie konzentrierte Salz- und Fluorwasserstoffsäure, kalte konzentrierte und kochende verdünnte Schwefelsäure, wird dagegen von heißer konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure und von Brom angegriffen. Die Alkalibeständigkeit ist verschieden und es gibt Varietäten von Bakelite, welche gegen warme Natronlauge beständig sind.

Die Eignung von Bakelite als Isoliermaterial geht aus folgenden Daten hervor:

Substanz:	Durchschlagsfestigkeit pro mm:
Reinbakelite	23000 Volt
39% Bakelite, 70—50% Asbest	8500 „
30—50% Bakelite, 70—50% Holzmehl	7000—11000 Volt
Papier imprägniert mit Bakelit	53700 Volt pro 1/16 Zoll
„ „ „ Schellack	50460 „ „ „

Substanz:	Spezifische Induktionskapazität:
Glas (je nach Sorte)	5.05—7.96
Schellack	3.10—2.70
Harz	2.55
Porzellan	4.38—6.84
Hartgummi	2.55—3.15
Glimmer	6.64—5.66
Bakelite	5.60—8.85

Demnach übertrifft in Bezug auf spezifische Induktionskapazität Bakelite den Schellack und Hartgummi und steht auf gleicher Stufe mit Glimmer und den besten Glassorten.

Reines Bakelite C eignet sich infolge seiner hervorragenden Lichtbrechung besonders zu Schmuckwaren und wird zu Perlen, Schirm- und Stockgriffen, Zigarrenspitzen u. dgl. verarbeitet. Gegenüber natürlichem Bernstein ist es weniger zerbrechlich.

Für fast alle anderen Zwecke werden die flüssigen oder festen Resole verwendet, von denen die flüssigen die erste Kondensationsstufe bilden und durch weiteres Erhitzen in feste Resole übergeben.

Flüssige Resole haben desinfizierende Eigenschaften und werden aus diesem Grunde in der Ziegelindustrie zur Verhinderung von Schimmel verwendet (Perkiewicz-Verfahren). Man benutzt sie

ferner zur Imprägnierung von Holz, Zellulosefaser usw. und verarbeitet die imprägnierten Massen in der Heißpresse zu Messerschalen und -griffen, Spulenträger für elektrische Zwecke, photographische Entwicklerschalen u. dergl. Außerdem werden Bogenlampen- und Automobilmagnetospulen damit imprägniert, welche dadurch eine besonders feste und hitzebeständige Isolation erhalten. Ein gleiches Verfahren wird für Motoren zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen, welche starken Erschütterungen ausgesetzt sind, und solchen an Pumpen in chemischen Fabriken etc. zum Schutz gegen korrodierende Dämpfe verwendet.

Eine Paste aus flüssigem Bakelite und Sand oder Asbest eignet sich für säurefreie Anstriche. Aus Mischungen von flüssigem Resol und Schmirgel werden Schleifsteine hergestellt. Natürlich muß in allen genannten Fällen das Resol durch Erhitzen in Resit übergeführt werden.

Feste Resole werden vorzugsweise zur Herstellung gepreßter Gegenstände verwandt. Man stellt Schalttafeln bis zu 1 qm Größe her, ferner Kabelendverschlüsse, Bürstenhalter für Dynamos, Straßenbahn-Ober- und Unterleitungsisolatoren, Verteilerscheiben für Automobilmagnetos, Ventildichtungen, Umkleidungen für Griffe und Henkel an Kochgefäßen, säurefeste Hähne, Grammophonplatten, Billardbälle und anderes mehr. Metallteile aller Art lassen sich während der Formung in die Bakelite-Preßstücke mit einpressen.

In drei Fabriken auf dem Kontinent werden täglich bis zu 300 Gros Knöpfe aus Bakelite angefertigt.

Unter dem Namen „Bakelite-Firnis" sind Lösungen von festem Bakelite A in Spiritus im Handel und werden für viele Zwecke angewandt, darunter auch solche, welche sich nicht aus der Bezeichnung „Firnis" ableiten lassen. Man stellt aus ihnen widerstandsfähige Metallacke her und wendet diese besonders für Messingbettstellen und ähnliche Gegenstände an. Bakelite-Firnis wird ferner an Stelle von flüssigem Bakelite zu Imprägnierungen verwendet, besonders für Papier, aus dem die sogen. Mikartaplatten, Pertinaxröhren und andere Isolationskörper für die Elektrotechnik hergestellt werden. Mit der Zeit dürfte Bakelite die natürlichen Harze ganz aus der Elektrotechnik verdrängen.

Bakelite-Firnis wird ferner zum Einkitten von Borsten in Pinsel und Bürsten benutzt, um diese gegen alle Lösungsmittel widerstandsfähig zu machen.

Ein Resinit-Firnis (Resinit-Emailmasse) wird zum Emaillieren von Doublesachen gebraucht, welche bei der hohen Brenntemperatur der echten Email leiden würden.

Dies sind gegenwärtig die Hauptanwendungen der Resite „Bakelite" und „Resinit", doch wird sich mit der Zeit sicher noch eine große Menge anderer Verwendungsmöglichkeiten finden.

Kunstseide-Glühkörper. Einem Aufsatze von Dr. W. Bartelsmann in der Ztschft.: „Die chemische Industrie" entnehmen wir folgende Mitteilungen:

Die drahtartige, zellenlose Kunstseidenfaser geht beim Tränken mit den Nitratlösungen der seltenen Erden unter starkem Aufquellen eine physikalische Verbindung mit der Salzlösung ein und weist noch nach dem Trocknen ein weit größeres Volumen als vor der Tränkung auf; bei manchen Kunstseidearten wird dieses Quellen sogar dem bloßen Auge durch eine Maschenverengerung sichtbar. Verascht man die getränkte Kunstseidenfaser, so wird sie durch das unter starkem Blähen entstehende Thoroxyd zersprengt und zerfällt; man ist daher ohne weiteres nicht imstande, nitratgetränkte Kunstseidekörper durch einfaches Veraschen in zusammenhängende Aschegerüste zu verwandeln. Plaisetty gelang es zuerst, durch Zersetzen der Nitrate auf der Faser mittelst Ammoniak oder anderem Alkali brauchbare Kunstseideglühkörper herzustellen: die Cerofirm-Gesellschaft begründete daraufhin ihre Fabrikation von Kunstseidekörpern.

Auf die Art des Niederschlags kommt es wesentlich an; pulverige Niederschläge gehen sofort von der Faser und manche gallertartigen fallen so langsam, daß die Leuchtsalze sich im Fällungsmittel lösen und dann erst zersetzt werden; auch in dem Falle bleibt natürlich nur wenig auf der Faser.

Bruno hat nun gefunden, daß solche Niederschläge ebenfalls in der Faser haften, wenn man letztere vor dem Tränken mit Tonerdesulfatlösung behandelt und dann leicht auswäscht. Die Faser scheint dabei eine gewisse Anätzung zu erfahren, obgleich man mittels des Mikroskopes nichts dergleichen erkennen kann. Tatsächlich haftet auf der vorbereiteten Faser sogar der Oxalsäure-Niederschlag, der sich andernfalls fast restlos aus dem Gewebe herauswaschen lassen würde und das Verfahren wird in der Praxis unter Anwendung von Oxalsäure als Fällungsmittel angewandt.

Jedenfalls ist man heute imstande, Kunstseideglühkörper von guter Beschaffenheit im großen herzustellen, hat jedoch immer noch mit den wechselnden Eigenschaften der Kunstseide zu kämpfen. Chardonnet-Seide scheint sich für die Glühkörperfabrikation gar nicht zu eignen, auch die Kupfer-Zellulose weist manche Mängel auf. Am besten bewährt sich Viskose, die heute auch wohl allgemein für den genannten Zweck benutzt wird.

In Deutschland dürften etwa 2—3% der Gesamtproduktion an Glühkörpern aus Kunstseide bestehen und die Zahl der jährlich erzeugten Kunstseideglühkörper etwa 5 Millionen betragen: der Preis ist höher als bei Ramiekörpern, dennoch kann man auf eine allmähliche Verdrängung des Pflanzenfaserkörpers durch den Kunstseidekörper in absehbarer Zeit rechnen. Für Preßgas benutzt die Stadt Berlin fast ausschließlich Kunstseideglühkörper und hat sowohl bezüglich der Lichtstärke wie der Lebensdauer gute Erfahrungen gemacht. Der Kunstseidekörper verträgt seiner dünnen Fäden halber einen höheren Cer-Zusatz als der Ramiekörper und hält daher seine Lichtstärke länger als dieser. Seine Geschmeidigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Einflüsse ist überraschend groß und läßt auch während des Brennens nur wenig nach; darin liegt eben seine Ueberlegenheit, die ihm auf die Dauer wohl den ersten Platz sichern wird.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8 b. R. 36 516. Vorrichtung zum Spannen von Stoffbahnen. — Radebeuler Maschinenfabrik August Koebig G. m. b. H., Radebeul. — 15. X. 12.

12 o. St. 16 549. Verfahren zur Darstellung von Isoprenen; Zus. z. Pat. 257 640. — Dr. Hermann Staudinger, Karlsruhe i. Bad. — 14. VIII. 11.

12 o. St. 17 282. Verfahren zur Darstellung von Butadien und Butadienhomologen. — Dr. Carl Engler, Karlsruhe i. B. u. Dr. Hermann Staudinger, Zürich. — 27. IV. 12.

29 b. S. 36 245. Verfahren zum Rotten von Flachsstroh mit Hilfe von Mikroorganismen enthaltenden Auszügen. — Dr. Oswald Silberrad, Buckhurst Hill. — 1. V. 12.

41 e. H. 55 766. Verfahren zur Herstellung von Prägeformen für Strohhut-Imitationen aus Zellulose. — Benedikt Holzmayer, Berlin, u. Dr. Scholz & Boehm G. m. b. H., Berlin. — 24. X. 11.

22 h. K. 54 128, 54 129, 54 130. Verfahren zur Herstellung eines Leinölfirnisersatzes. — Walter Kaempfe, Großenhain i. Sa. — 27. II 13.

22 h. J. 15 341. 15 342. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseformiat-Lösungen. — Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. G. in Sydowsaue b. Stettin. — 4. I. 13.

22 i. P. 29 080. Verfahren zum Vereinigen vulkanisierter Kautschukteile. — A. Pidouf in Genf und P. de Carsalade in Brüssel. — 24. VI. 12.

39 a. E. 17 508. Stanze zur Herstellung von zwei Kämmen aus einer Platte aus Zelluloid oder ähnlichem Stoffe. — Erste Prager Zelluloid-Kammwarenfabrik Brüder Lux, Prag. — 21. XI. 11.

81 e. G. 34 390. Anlage zum Entleeren von Lagerbehältern für feuergefährliche Flüssigkeiten. — Grümer & Grimberg, G. m. b. H., Bochum. — 26. V. 11.

8 h. Sch. 42 195. Plastische Wand- und Deckenbekleidung von textilstoffartigem Charakter. — Karl Schonlau, Riehen bei Basel (Schweiz). — 21. X. 12.

39 b. N. 12 964. Verfahren zur Herstellung eines elastischen, kautschukähnlichen Materials. — Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij, Amsterdam. — 20. XII. 11.

Erteilungen:

28 a. 262 022. Verfahren zur Herstellung von Ledersatz nach Patent 256 407; Zus. z. Pat. 256 497. — Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin. — 22. III. 12.

39 b. 262 092. Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes aus Eiweißstoffen, wie z. B. Gelatine oder Kasein bezw. einem Gemisch dieser Stoffe; Zus. z. Pat. 251 259. — L. L. Th. Labbé, Levallois, Frankr. — 22. IX. 12. (21. IX. 11.)

39 b. 262 093. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. — Georges Reynaud, Paris. — 13. XII. 11.

76 c. 262 112. Verfahren zur Herstellung von Garnen, insbesondere Papierstoffgarnen, aus kurzen Fasern wie Zellulose, Holzstoff, Papierstoff, Asbest und ähnlichen Stoffen. — Alfred Leinveber, Chemnitz. — 31. VIII. 11.

29 b. 262 253. Verfahren zur Herstellung von matten, glanzlosen Gebilden wie Kunstfäden, Kunstseide, Haare, Roßhaare usw. aus Zelluloselösungen. — Benno Borzykowski, Charlottenburg. — 12. VII. 12.

Gebrauchsmuster.

39 a. 558 021. Dampfvulkanisierapparat. — Egon Ebner, Berlin — 30. V. 13.

39 a. 558 022. Dampfkessel zum Vulkanisieren. — Egon Ebner, 30. V. 13.

31 l. 556 704. Schuhanzieher aus Vulkanfiber. — Hanseatische Vulkanfiber-Gesellschaft m. b. H., Hamburg. 24. V. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Juli 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 14

Ledertuch und Wachstuch.

Von Ingenieur Gustav Durst-Konstanz.

Unter den vielen Kunstprodukten, die heute am Markte sind, nehmen Waren, die aus Geweben verschiedenster Art mit einem Lack- oder Firnisbezug bestehen, einen ganz hervorragenden Platz ein. Ich setze absichtlich diese allgemein gehaltene Definition an die Spitze, denn die Bezeichnung „Ledertuch" und „Wachstuch" sagt zu wenig. Ledertuch ist ein Spezialartikel der oben definierten Warenklasse, und Wachstuch ist ein im gewöhnlichen Verkehr gebräuchlicher Sammelname, der an ein Material anklingt, das nie zur Ledertucherzeugung verwendet wurde. Die hierhergehörenden Waren kann man mit Recht als Kunststoffe bezeichnen, da sie vor allem als Ledererersatz dienen sollen, doch haben sie sich, wie dies wohl bei den meisten Kunststoffen der Fall ist, ihren eigenen Verwendungszwecken angepaßt, und so Absatzgebiete gefunden, für die echtes Leder gar nicht in Betracht kommt. Beispiele hierfür werden sich im folgenden mehrfach finden.

Die Zahl dieser Artikel ist eine außerordentlich große und soll eine Einteilung nach folgenden Grundsätzen erfolgen:

1. Nach der Art des zum Bestreichen verwendeten Gewebes. Es ist sofort klar, daß hierin ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal liegt. Waren, die auf feinen Battisten erzeugt sind, müssen notwendig ganz andere Eigenschaften haben als Artikel auf groben Baumwollgeweben, und ebenso müssen diese wieder von Artikeln auf Leinensegeln oder leichten Jutegeweben vollständig verschieden sein, wobei es natürlich wieder Berührungspunkte gibt, indem Artikel, die dem gleichen Zweck dienen sollen, z. B. auf dichtem Baumwollgewebe oder Leinenwaren, oder um ein anderes Beispiel zu nennen, auf Baumwollware oder Jutegewebe gearbeitet werden können.

2. Der zweite Hauptgesichtspunkt für die Einteilung liegt in der Ausarbeitung des Aufstriches und der hiermit meist in Zusammenhang stehenden Verzierung der Oberfläche durch Närben, Bedrucken, Bemalen, Lackieren usw. Es ist klar, daß sich hierdurch die Waren den verschiedenartigsten Zwecken anpassen lassen und daß hierdurch wesentliche Unterschiede entstehen.

3. Eine dritte, nicht immer wesentliche Unterscheidungsart liegt darin, ob das Rohgewebe auf beiden Seiten oder nur auf einer Seite bestrichen wird. Bei manchen Artikeln müssen beide Seiten der fertigen Ware nahezu gleich verwendbar, daher auch gleich ausgerüstet sein, bei anderen Artikeln ist wenigstens ein entsprechender Schutz der Rückseite und dadurch bedingte Ausarbeitung nötig, bei manchen Artikeln ist das Bestreichen der Rückseite nur eine handelsüblich verlangte Gewohnheit, daher kein eigentliches Unterscheidungsmerkmal.

Nachdem somit die Hauptunterscheidungen der erzeugten Artikel festgelegt sind, will ich nun auf eine nähere Beschreibung der einzelnen Artikel eingehen.

Als erster typischster Artikel sei das sogenannte Ledertuch herausgegriffen, das in mehreren Qualitäten im Handel vorkommt. Im wesentlichen ist es ein kräftiges Baumwollgewebe, aus einfachen Garnen in Kette und Schuß, das durch mehrere Aufstriche nur auf der rechten Seite einen gleichmäßig deckenden Aufstrich erhält, an den in Hinsicht auf Elastizität und Festigkeit sehr hohe Ansprüche gestellt werden. Die Beurteilung der Qualität ist hier wie auch bei den meisten anderen Erzeugnissen nur dem erfahrenen Fachmann möglich. Die Farbe des Anstrichs ist meist schwarz oder braun, doch kann auch jede andere Farbe erzeugt werden, ebenso ist es möglich, die Ware glänzend oder matt zu erzeugen, und sind auch alle diese Verschiedenheiten marktfähig und werden daher praktisch erzeugt. Um das Aussehen möglichst lederähnlich zu machen, wird die Ware schließlich mit einer Närbung versehen. Es wird also ein lederähnliches Produkt in jeder beliebigen Farbe, glänzend oder matt, erzeugt, das sehr gute Haltbarkeit besitzt (gute Qualitäten müssen sich schmalgekantet nähen lassen, und zufolge seines Firnisanstriches an der Oberfläche wasserfest und daher waschbar ist. Vom Kunstleder (siehe meinen Aufsatz in Kunststoffe 1912 Seite 101, 124) unterscheidet sich das Ledertuch hinsichtlich des Aussehens im Glanz, der bei Glanzledertuchen mehr „lackiert", spiegel-

artig, ist, sowie hinsichtlich der Närbung, die beim Kunstleder unvergleichlich schöner und ausdrucksvoller ist, während bei Ledertuch, wenn die aufgetragene Schichte durch die Närbung nicht zerschnitten werden soll, die Närbung nur flach sein darf. Demgemäß ist bei Kunstleder der Phantasie ein großer Spielraum für die Wahl der Närbung gelassen, da die aufgetragene Schichte willig jeder auch ziemlich eindringlichen Formgebung folgt, während der geringen Formbarkeit des Ledertuches halber nur wenige kleine Närbungen gebräuchlich sind, die sich zu handelsüblichen Typen ausgebildet haben. (In gewisser Beziehung ist dies aus anderen Gründen auch beim Kunstleder der Fall, indem beabsichtigt wird, die Närbung gewisser Naturledersorten zu imitieren, wie z. B. die Narben von Seehundleder, Schweinsleder, Krokodilleder usw. und entwickeln sich so allgemein gangbare Formen, doch gibt es hier außerdem eine ganze Reihe von Phantasie-Narben, die mit Närbungen von Naturleder oft gar nichts mehr gemein haben.)

Die verschiedenen Qualitäten Ledertuch unterscheiden sich sowohl durch verschiedene Qualitäten Rohgewebe als auch durch verschiedene Ausarbeitung, da die Erzielung widerstandsfähiger elastischer Schichten mit Mehrkosten verbunden ist, so daß, wie so oft in der Industrie für mindere Qualitäten Verbilligungen eintreten müssen, welche die Qualität verschlechtern. Extrastarke Qualitäten, teils auf gezwirnten Rohwaren gearbeitet, nennt man Ducke. Als Ersatz für schwarzes Lackleder wird eine ungenärbte, hochglänzende Ware erzeugt, sogenannter Moleskin, der eventuell auch im Handel mit einem Strich auf der Rückseite verlangt wird. Eine spezielle Art Ledertücher wird für Kinderwagenverdecke erzeugt, es ist dies eine besonders weiche geschmeidige Qualität, die besonders in hellen Modefarben verlangt wird, zu dem Anstrich des Kinderwagens passend. Für diesen Artikel wird das Rohgewebe oft vorgefärbt (ähnlich wie in dem Aufsatz über Kunstleder beschrieben), so daß Vorderseite und Rückseite den gleichen Farbton zeigen. Schließlich sei noch eine ganz leichte Ware, sogenannter Muslin, erwähnt, der gleichfalls genau wie Ledertuch ausgerüstet wird, jedoch können zufolge der Schütterheit des Rohgewebes keine hohen Ansprüche an Haltbarkeit mehr gestellt werden.

Charakteristisch für alle Ledertuche ist, daß es durchwegs einseitig bestrichene Baumwollgewebe sind, meist mit lederähnlicher Närbung versehen, an ihre Haltbarkeit werden größere Ansprüche gestellt. Unmöglich ist es, im Rahmen dieses Aufsatzes alle Anforderungen im Detail zu behandeln, die vom Konsum an jeden einzelnen Artikel gestellt werden, und gibt es hier oft kleine Probleme, deren technische Lösung große Anforderungen an den Betriebsleiter stellen. Als ähnlicher, im Handel befindlicher Artikel sei die Buchbinderleinwand erwähnt (s. Kunststoffe 1911 Seite 325), die jedoch absolut nicht wasserfest ist, und findet daher eine Konkurrenz dieser einschlägigen Artikel nur für Buchbinderzwecke statt, wofür ja Wasserfestigkeit nicht erforderlich ist, wenngleich ein Bucheinband, der nicht jeden Tropfen als matten Fleck zeigt, viel solider ist.

Ich gehe nun zur Besprechung der auf Baumwollgewebe einseitig gestrichenen und bedruckten Waren über. In der Fabrikation schließen sich dieselben teils ganz den Ledertüchern an, indem teilweise ganz die gleichen Rohgewebe verwendet werden, und an die Haltbarkeit ziemlich hohe Ansprüche gestellt werden, dem Verwendungszweck nach ergibt sich jedoch eine große Mannigfaltigkeit von Artikeln.

Ich nenne zunächst Schürzenstoffe, besonders für Haushalt, Kinderschürzen usw.; es ist dies ein weiches, geschmeidiges Ledertuch, meist in dunkelblauer Farbe, mit einfachen ein- oder mehrfarbigen Motiven bedruckt, an seine Haltbarkeit werden naturgemäß große Ansprüche gestellt.

Ein Spezialdruckartikel sind Tischtücher der verschiedensten Art und unterscheidet man hauptsächlich solche auf dunklem Grund, sogenannte Gobelindecken und solche auf hellem Grund, sogenannte Damastdecken. Die Muster für diese Artikel sind meist mehrfarbig, oft fünf- bis sechsfarbig, und müssen sich naturgemäß der Mode und den verschiedensten Stilarten anpassen. Nur in dem Format und dementsprechend in der Art der Zeichnung abweichend sind die Tischläufer, Tassendecken und ähnliche Artikel. Selbstverständlich muß sich auch bei diesem Artikel der Preis und der Geschmack in Zeichnung und Farbe den verschiedensten Ansprüchen anpassen; so ist auch ein Artikel auf ganz leichtem Gewebe mit möglichst grellen Farben bedruckt als Hausiererdecke gangbar. Selbstverständlich wechselt diesbezüglich der Geschmack von Land zu Land.

Ein weiterer Spezialartikel sind Wandtapeten, die besonders für Eisenbahnwaggons, leichte Holzbauten usw. sehr wichtig sind. Der Firnisstrich ist ziemlich vollständig luftdicht und ist daher die Wärme-Isolierung derartiger Tapeten eine ganz ausgezeichnete, was für diese Zwecke sehr wichtig ist. Zur Fabrikation verwendet man meist sehr gute Gewebe, und ist auch die Ausarbeitung meist eine gute, da so sehr hohe Dauerhaftigkeit erzielt wird, bei der Verwendung ist die Ware vollständig gespannt und eigentlich nicht sehr beansprucht. Betreffend die Wahl der Muster gilt auch hier das obengesagte.

Besonders nach Art der Rohware charakterisiert ist der Artikel Barchente, die man je nach dem gewählten Dessin als Mosaik, Marmor oder Holzbarchente bezeichnet; charakteristisch für diesen Artikel ist, daß er nach dem Druck lackiert wird. Für die Mosaikbarchente werden Phantasiedessins gewählt, während Holz- oder Marmorbarchent das entsprechende Materialäußere imitieren sollen. Das Rohgewebe ist auf der linken Seite gerauht, die rechte Seite ist glatt. Die Verwendung dieser Artikel ist bekanntlich hauptsächlich zum Ueberspannen von Wänden, Tischen usw. in Küchen, Badezimmern, Wirtschaften usw. Selbstverständlich werden diese Artikel noch einer ganzen Reihe Spezialzwecken angepaßt, so gibt es Schachbretter, Spindborden usw. usw. aus bedrucktem Wachstuch. Die Artikel entsprechen besonders in hygienischer Beziehung durch ihre Sauberkeit allen Ansprüchen, da sie außerordentlich leicht zu reinigen sind und auch durch wiederholtes Waschen nicht leiden, vorausgesetzt, daß zum Waschen keine Alkalien (Soda usw.) verwendet werden.

Nach dieser Besprechung der einseitigen Druckartikel gehe ich zur Besprechung der beidseitig gestrichenen Wachstuchartikel über. Um mit den hochwertigsten Waren zu beginnen, seien die Thermalkabinettstoffe genannt. Es sind dies gute Baumwollgewebe, die beidseitig mit sehr guten elastischen Anstrichen versehen sind und zur Herstellung von Zimmerschwitzkabinen verwendet werden. Weitere Artikel, an die hohe Ansprüche gestellt werden können, sind die Gürtelleder, die besonders zu Zeiten, wo Glanzledergürtel zu Damenblusen Mode sind, gerne gekauft werden. Um nun zu minderen Qualitäten überzugehen, seien die Markttaschenstoffe genannt, die meist in schwarzer Farbe, glänzend, gepreßt etc. verlangt werden. Die billigsten Qua-

litäten werden doppelseitig für Hutfutterstoffe, Zentimetermaße, Packkottone usw. verarbeitet, doch will ich mit Aufzählung aller Anpassungsarten, die dieser verwandlungsfähige Kunststoff eingegangen ist, nicht ermüden.

Eine besondere Abart der beidseitig gearbeiteten Waren sind transparente Artikel auf feinen Battistgeweben, die sogenannten Billrothbattiste, die als Verbandstoffe Verwendung finden; auch hier gibt es je nach Qualität des Rohgewebes und Aufstriches verschiedene Handelstypen. Besondere Abarten, die teils auf Seide und färbig gearbeitet werden, finden heute für Touristenmäntel Verwendung; dieselben zeichnen sich durch kleines Gewicht und Volumen (im zusammengepackten Zustand) aus, sind vollständig wasserdicht und durch ihre Luftdichtigkeit sehr warm. Billrothbattistartige Artikel werden auch einseitig oder beidseitig lackiert erzeugt (Percail, Toile gommé etc. genannt) und können zufolge ihrer hohen Isolierfähigkeit für elektrotechnische Zwecke, sonst auch für medizinische Zwecke usw. Verwendung finden.

Schwerere Baumwollgewebe und Leinengewebe, beidseitig gestrichen, werden meist weniger mit Rücksicht auf schönes Aeußere, sondern mit dem Hauptzwecke, wasserdichte Gewebe zu erzielen, gearbeitet, und gehören diese Artikel daher sowohl der Fabrikation als auch der Verwendung nach in die Gruppe der wasserdichten Gewebe. Die Verwendung ist eine umfangreiche für wasserdichte Dekken, Grubenanzüge, Seemannsanzüge usw. und demgemäß auch die Anzahl der Artikel, die immer durch Anpassung an besondere Ansprüche und gegebene Marktpreise entsteht, eine große.

Ich komme nun zur Besprechung der Artikel, die aus Jutegeweben erzeugt werden, naturgemäß sind dieselben viel gröber, da das Rohgewebe beträchtliche Ungleichmäßigkeiten zeigt. Auch hier gibt es einseitig und doppelseitig gestrichene Gewebe. Zu den einseitig gestrichenen Geweben, die sogar bedruckt werden, gehören die Wagenzwilche, die zur Anfertigung billiger Sitze für Landwagen etc. dienen, und an die immerhin noch einige Anforderungen hinsichtlich Haltbarkeit gestellt werden können. Eine billigere Ware, ganz glatt, wird ähnlich wie Packkottone für Packzwecke, für seedichte Verpackungen etc. erzeugt. Unter den doppelseitig gestrichenen Jutegeweben seien vor allem die Linoleumimitationen genannt, sogenannte Parquetten, die analog wie Linoleum in den verschiedensten Dessins bedruckt werden und der Erzielung größerer Dauerhaftigkeit halber lackiert werden. Ein Inlaid arbeiten ist der ganzen Erzeugung nach nicht möglich, der Artikel ist in der Qualität minder als echtes Linoleum; doch da er in der Herstellung entsprechend billiger ist, findet er seinen Markt.

Ein weiterer doppelseitiger Artikel auf Jute nützt hauptsächlich die hierdurch erzielbare Wasser- und Luftdichtigkeit und findet als Wettertuch in den Gruben und Bergwerken Verwendung.

Das Bestreichen der Rückseite bei diesen Artikeln hat vor allem den Zweck, den Zutritt von Feuchtigkeit zum Gewebe von der Rückseite her abzuhalten, wodurch eine größere Dauerhaftigkeit erzielt wird.

Im vorstehenden ist nur eine kurze Uebersicht geboten, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht; doch wird aus derselben hervorgehen, wie mannigfache Verwendungsgebiete und Anpassungsformen dieses zuerst gewiß nur als Ledererersatz gedachte Produkt gefunden hat — es hat sich hieraus eine bedeutende Industrie entwickelt, die wohl auch weiterhin neue Absatzgebiete und Verwendungszwecke suchen und schaffen wird.

Im folgenden will ich nun eine kurze Uebersicht über die Fabrikation selbst geben. Die Hauptrohmaterialien sind verschiedenartige Gewebe, Firnisse, Lacke, Erdfarben etc. Eine größere Fabrikanlage erzeugt sich die Firnisse und Lacke selbst, da es bei einem Bezuge von außen zweifellos viel schwerer ist, auftretende Fabrikationsschwierigkeiten zu beseitigen; die Firnisse und Lacke müssen sich natürlich allen Spezialzwecken vollständig anpassen, also so hell, so elastisch oder so billig als möglich sein (billig ist, wie jeder Praktiker weiß, des öfteren eine technische Eigenschaft). Für die Herstellung ist natürlich lange Erfahrung, genaue Kenntnis der Eigenschaften der trocknenden Oele, der Sikkative usw. nötig. Die nächste Hauptabteilung ist die Farbmischerei zur Herstellung der nötigen Mischungen, und endlich die letzte Hauptabteilung die Streicherei, die größtenteils maschinell, für manche Artikel auch noch mit Hand vorgenommen wird. Die erforderlichen Maschinen sind ähnlich denen, die in meinem Aufsatz über Kunstleder beschrieben sind, ebenso kommen auch ähnliche Kalander zum Glätten und Närben zur Verwendung.

Der ganze Fabrikationsgang hat eine gewisse Verwandtschaft mit dem Anstreichergewerbe oder mit der Oelmalerei (selbstverständlich vom technischen und nicht vom künstlerischen Standpunkt aus). Es ist immer der technische Endzweck, eine glatte, elastische, haltbare Farbschichte zu erzielen — und können die Maler von Bildern, die der Zeit keinen Widerstand leisten, von der Wachstuchfabrikation lernen, denn Wachstuch wird weit mehr in Anspruch genommen, als das ruhig an der Wand hängende Ölbild. Es ist in allen Fällen ein mehrmaliger Anstrich nötig, um eine genügende Deckung zu erzielen, und ist es hiebei nötig, genau zu erwägen, wie fett jeder Anstrich sein muß, welche Farben für die Untergründe am geeignetsten sind, um die größte Haltbarkeit des gesamten Anstriches zu erzielen. Dazu sind noch zahlreiche Ansprüche des Marktes an Griff, Schönheit der Närbung, Gleichmäßigkeit und Glanz der Oberfläche zu erfüllen, so daß es klar ersichtlich ist, daß hiezu für jeden einzelnen Artikel umfassende Erfahrungen gehören. Ein Eingehen in Details der Fabrikation würde weit über den Rahmen dieses Artikels hinausgehen und eine Monographie dieser Fabrikationstechnik nötig machen, die ziemlich umfangreich ausfallen würde, da, wie oben erwähnt, eine Reihe anderer Fabrikationen, wie Lack- und Firnisfabrikation, in die Bearbeitung einzuschließen wären, dazu die ganzen Spezialmaschinen; hiezu kommen für die Fabrikeinrichtung praktische Probleme des Feuerschutzes, der Benzineinlagerung, die nötige Laboratoriumskontrolle für die Rohmaterialien usw.

Anhangweise sei nur noch erwähnt, daß sich das Bedrucken des Wachstuchs in seiner Technik dem Kattundruck anschließt, es gibt also sowohl Handdruck als auch Maschinendruck; der Maschinendruck kann, genau wie beim Kattundruck, mit beliebiger Farbenzahl in einer Druckoperation vorgenommen werden. Auch neuere Techniken der Druckindustrie, wie die Spritzmalerei, sind für die Wachstuchdruckerei gut geeignet, und lassen sich hiermit sehr schöne Effekte erzielen; einzelne Betriebe lassen wohl auch mit Handmalerei Dekorationsgegenstände aus Wachstuch erzeugen.



Ich hoffe hiermit ein übersichtliches Bild der Wachstuchfabrikation und ihrer Erzeugnisse gegeben zu haben, und muß wohl die große Zahl der Verwendungsmöglichkeiten, die sich dieser Kunststoff geschaffen hat, für jeden, der sich mit Kunststoffen beschäftigt, anregend wirken, da wohl viele andere Kunststoffe sich bei der Einführung in die Praxis gleichfalls Absatzgebiete suchen und finden, an die bei der Erfindung selbst nicht gedacht wurde.

Ueber Veredeln kunstseidener Gewebe.

Von Färbereileiter Otto Hampel.

Im gleichen Maße wie in der Erzeugung der Kunstseide Fortschritte zu verzeichnen sind, welche diese in bezug auf Qualität haben, versucht die Webwarenerzeugung dieses Material zur Bildung moderner Gewebe, zur Erzielung eigenartiger Effekte heranzuziehen. Es muß aber gerade für Verwendung der Kunstseide, als einen erst in den letzten Jahren hervortretenden Rohstoff, betont werden, daß nur äußerst geschickt zusammengestellte Dessinierungen, aparte, auf große Materialkenntnisse gestützte Musterungen Erfolge bringen. Der Glanz der Kunstseide ist im allgemeinen viel intensiver, metallischer als der von Naturseide, er wirkt aufdringlich und bei ständigem Gebrauch eines Kleidungsstückes büßt dieses bald in den Augen seines Trägers ein; Naturseide wirkt in den besseren Qualitäten stets vornehm, apart. Gerade in den letzten Neumusterungen begegnen wir in Blusen- und Kleiderstoffen in Wahrung der herrschenden Mode, sehr großzügig zusammengestellte Jaquards in Kunstseide; die Kunstseide ist in Verbindung mit Wolle resp. Baumwolle verwebt und bildet auf matten Grund die Dessins in aparter Weise; der Glanz der Kunstseide belebt die Waren ohne aufdringlich zu werden. Selbst in Verarbeitung von Viskose ist es heute noch ausgeschlossen, Webwaren lediglich aus Kunstseide herzustellen. Einesteils ist das Material zu spröde und zu wenig elastisch, um es in feineren Garnnummern verarbeiten zu können, und ferner ist die Kunstseide im nassen Zustand so wenig haltbar, daß es ausgeschlossen ist, durch Arbeiten einer Appretur den rein kunstseidenen Geweben, diejenige Elastizität und Geschmeidigkeit zu geben, die wir notgedrungen von Waren für Bekleidungszwecke fordern müssen. Kunstseide wird daher für Kleiderstoffe vorwiegend mit Wolle, die billigeren Genre auch mit Halbwolle verarbeitet, während für Blusenstoffe, Westenstoffe, Dekorationsstoffe usw. Baumwollfäden in der Kette dem Stück Halt und Gefüge geben. Während in kunstseidenen Geweben der Schuß oder ein erheblicher Teil der Kette aus Kunstseide besteht, werden in allen Gebieten noch Waren erzeugt, die Kunstseide in einzelnen eingeschorenen, ev. gezwirnten Fäden als weiße oder bunte Effekte aufweisen. Der wichtigste Faktor, um in diesen Waren etwas recht Brauchbares zu erzielen, ist eine sachgemäße Ausrüstung, die entsprechende Behandlung in Färberei und Appretur. Die Kunstseide muß sich in Aussehen und Eigenschaften in die mitverarbeiteten Materialien einfügen; sie darf durch die verschiedensten technischen und chemischen Einflüsse weder in Struktur und Haltbarkeit, noch Aussehen und Glanz leiden. Gerade in der Behandlung kunstseidener Waren haben sich einzelne Firmen ein Renommé gesichert, welches kaum überholt werden kann; die gute Ausrüstung dieser Waren sichert diesen Firmen auch in den anderen Betriebsabteilungen eine volle Beschäftigung, ein großer Vorteil in diesen kritischen Zeiten.

Für die Behandlung der kunstseidenen Waren unterscheidet man solche mit Wolle, ferner mit Baumwolle und Halbwolle. Für einen guten Ausfall muß als sehr wesentlich hervorgehoben werden, daß ein gutes und gleichmäßiges Kunstseidenmaterial verarbeitet wird; zum mindesten ist in einem Stück nur Kunstseide von ein und derselben Partie zu verwenden; Mißerfolge haben oft ihre Ursache im Nichtbefolgen dieser Vorschrift; jede Kunstseide zeigt in den verschiedensten Arbeiten der Ausrüstung andere Eigenschaften und anderes Verhalten. — Die Ausrüstung aller Webwaren gliedert sich in eine Vor- oder Naßappretur, das Färben und die Trockenappretur. Die Vorappretur bezweckt die Waren für die folgenden Arbeiten, das Färben etc. fähig zu machen, ferner erhält die Ware ihre Konstitution, ihre Eigenart in der Vorappretur. Alle diese Arbeiten geben der Ware etwas Dauerhaftes; hierbei entstehende Fehler, sei es, daß sie sich gleich äußern oder daß sie sich in einem späteren Zeitpunkt Geltung verschaffen, sind nicht mehr oder nur unvollständig zu verbessern.

Wolle-Kunstseideware wird nach denselben Grundsätzen, wie die reinwollene Ware die Vorappretur passieren. Es gilt lediglich zu beobachten, daß die Kunstseide im nassen Zustande wenig haltbar und elastisch ist, infolgedessen darf die Ware unter keinen Umständen in großer Spannung Arbeitsmaschinen durchlaufen, die Kunstseide würde überall zerplatzen; ferner ist jede Reibung im nassen Zustande gefährlich, die Kunstseide wird zerschabt. Heiße Laugen, längeres Behandeln in heißen Bädern nehmen der Kunstseide den Glanz, das Material wird bleiern und tot. Beim Sengen der Waren ist zu beobachten, daß die Kunstseide sehr leicht entzündbar ist; die fertig gesengte Ware ist sofort in weitere Bearbeitung zu geben, ein längeres Liegenlassen gesengter Ware an zugigen Stellen hat schon oft zur Selbstentzündung geführt. Das Fixieren der Waren beschränkt sich, entsprechend der mehr oder weniger straffen Bindung, auf ein Einbrennen auf dem Brennbock, auf eine Behandlung in warmen bis heißen Wasserbädern, wobei die Waren schön glatt auf Wellen gewickelt sind und ebenso durch die Bäder laufen, oder auf eine Behandlung auf der Creppmaschine bei geringer Spannung und beschränkten Druck. Die Eigenart der Ware muß auf alle Fälle erreicht werden, und es ist lediglich Erfahrungssache, welcher Methode bei jeder Warengattung der Vorzug zu geben ist. Das Waschen erfolgt in fetten Soda-Seifenbädern bei nicht zu hohen Temperaturen. Die Mitverwendung eines neuzeitlichen Waschmittels (wie Hexoran) leistet gute Dienste und beschleunigt den Waschprozeß. Je nach den Farben, in denen die Ware später gefärbt wird, sind auch die Flecken von der Weberei usw. in der Wäscherei zu entfernen. Die kunstseidene Ware ist nur ganz besonders geübten Arbeitern anzuvertrauen; Flecken werden mit Benzin, Aether, Brumol, Seife etc. durch Klopfen und ganz gelindes Reiben entfernt. Ein ungeschicktes Reiben und Klopfen läßt mit den Flecken auch die Kunstseide verschwinden. Nach dem Waschen müssen alle glatten Waren und solche, deren Oberfläche möglichst glatt erscheinen soll, gedämpft werden; die Waren werden mit gelinder Spannung Leiste auf Leiste auf den Dämpfzylinder gewickelt, und auf dem Mops durchgedämpft. Nach dem Erkalten ist die Ware fertig für die Farbe.



Die modernen Blusenstoffe, Frisé und Frotté werden nicht gedämpft.

Bevor ich auf das eigentliche Färben komme, will ich einige Angaben über das Bleichen der Woll-Kunstseidenwaren machen. Gerade in crême Wollstoffen mit Kunstseidekanten und Streifen liegen für Ballkleider ständig größere Aufträge vor. Da die Kunstseide bereits im gebleichten Zustande verarbeitet wird, so gilt es in erster Linie durch die Bleichmittel die Wolle recht hell zu bringen, ohne dabei der Kunstseide in Aussehen und Haltbarkeit zu schaden. Wesentlich für Erzielung eines recht duftigen Stoffes ist es, von Hause aus auch in der Wolle ein recht weißes Material zu verwenden. Ferner wird man, da durch Behandlung in heißen Bädern und Laugen die Wolle gelblich-grau wird, solche tunlichst vermeiden. Auch kann diese Ware nicht gedämpft werden; die Ware wird dadurch gelblich und wird dieser Farbton noch durch das Dämpfen derartig fixiert, daß kein schönes Crême mehr zu bringen ist. Gebleicht wird heute vorwiegend mit Natrium- und Wasserstoffsuperoxyd, desgleichen werden aber auch überall Versuche mit den Perboraten gemacht. Zum Bleichen bedient man sich einer viereckigen, hölzernen Barke mit Haspel zum Einlassen und Herausnehmen der Waren. Die Barke wird entsprechend dem zu bleichenden Warenquantum mit 1 Teil Wasserstoffsuperoxyd und 3 Teilen Wasser bestellt. Vor Ingebrauchnahme wird das Bad auf 50° C. erwärmt und mit Wasserglas schwach alkalisch gemacht. Die Waren werden sofort hineingegeben, einigemal umgehaspelt und dann mit Stöcken heruntergedrückt, so daß alles vollständig von Flotte bedeckt ist. Vorsichtshalber wird man noch mit einem durchlöcherten Deckel (sog. Fehlboden) zudecken, denn es besteht die Möglichkeit, daß der freiwerdende Sauerstoff die Ware wieder hochtreibt; es kommen Teile über die Flotte zu liegen, und es entstehen gelbe Wolken, Stellen die nicht mitbleichen. Die Ware wird ca. 12 Stunden den Einwirkungen der Bleichflüssigkeit ausgesetzt, entweder von Früh bis Abend oder aber über Nacht. Nach beendetem Bleichen wird herausgenommen, abgequetscht (dabei die ablaufende Bleichflüssigkeit aufgefangen), gespült, schwach abgesäuert und wieder gespült. Das Bleichbad wird nach entsprechender Auffrischung weiter benutzt. Die Bleichwirkung bei Verwendung von Natriumsuperoxyd ist die gleiche, nur ist es bedeutend ergiebiger; die Bestellung des Bleichbades damit ist etwas schwieriger, man halte sich streng an die Vorschriften der Hersteller, nur so sind Mißerfolge zu vermeiden. Die fertiggebleichte Ware wird entsprechend der Vorlage nachgeblaut und zwar mit Ultramarin oder einem schwefelechten Violett. Zur Erzielung von Porzellanweiß muß nach dem Blauen noch geschwefelt werden. Die Waren werden in geschlossenen Räumen der Einwirkung gasförmiger schwefliger Säure, wie sie bei Verbrennung des Stangenschwefels an der Luft entsteht, ausgesetzt. Die Sache wurde früher ziemlich primitiv gehandhabt; der Geist der Zeit hat auch hierfür rationelle, kontinuierlich arbeitende Anlagen geschaffen. Die geschwefelte Ware wird nach Verlassen der Schwefelkammer in reinem Wasser gründlich gespült. Der stechende Geruch nach schwefliger Säure verliert sich erst nach weiterer Bearbeitung. Waren für helle, zarte Farben (rosa, flieder etc.) müssen, um sie recht duftig herstellen zu können, ev. gebleicht werden. Rationell wird man für Farbwaren die schon gebrauchten Bleichbäder nach einer Auffrischung vollständig erschöpfen. Die Waren werden nach dem Spülen und Absäuren gleich in der verlangten Nüance überfärbt.

Das Färben dieser Waren gliedert sich im allgemeinen in ein Vorfärben der Wolle und folgendes Ueberfärben der Kunstseide, vorausgesetzt die Kunstseide soll nicht weiß bleiben, was lediglich für Waren gilt, wo sie nur in einzelnen Fäden als Effekt eingeschoren ist. Es ist in der Fachpresse wiederholt erörtert worden, diese Waren gleich direkt zu färben. Schwarz und einzelne zarte Ballfarben, die schnell musterkonform zu bringen sind, können in dieser Weise hergestellt werden. Bei allen anderen Tönen, was Schönheit der Ware, also Qualität und Schönheit der Farben anbetrifft, empfehle ich ein Vorfärben der Wolle und im separaten Bade die Kunstseide nachgedeckt. Bei einiger Erfahrung arbeitet man in keiner Weise teurer als beim direkten Färben. Die Kunstseide entwickelt beim Färben die gleichen Eigenschaften als wie Baumwolle, nur nimmt sie im allgemeinen viel leichter Farbstoff auf als diese. Die verschiedensten Gattungen von Kunstseide zeigen gegenüber den verschiedenen Farbstoffgruppen ein anderes Verhalten. Den vielen Zufällen wie noch vor einigen Jahren ist man beim Färben dieser Warengattungen nicht mehr ausgesetzt. Nach vielen Versuchen der verschiedensten Fabriken kann man als brauchbarstes Material für Kunstseide nur Viskose ansprechen, und diese wird auch allgemein verarbeitet. Die Färberei geht daher dem erfahrenen Fachmann ziemlich glatt von statten. Zu beobachten sind auch für den Färber genau wie beim Waschen festgelegt, Vermeiden jeder Spannung und Reibung und besonders jedes Strapazieren der Ware. Der Färbeprozeß muß in kürzester Zeit erledigt werden. Als Färbemaschine kommt für die Wolle die gew. Stückfärbekufe in Frage. Die Ware wird zur Schonung der Kunstseide, besonders bei größeren Flächenmusterungen mit der rechten Seite nach innen zum Schlauch genäht. Ich erwähne aber, daß bei kunstseidenem Schuß das Lösen der Naht ganz sorgfältig erfolgen muß, ev. färbt man diese Ware in der Breite, um Defekte zu vermeiden. Statt der für Wolle üblichen Schwefelsäure wird man mit Glaubersalz und Ameisensäure arbeiten. Es wird mit den besseren Säurefarbstoffen bei Kochtemperatur gefärbt, jedoch wird man auf Grund eigener Erfahrung die Wolle heller halten als in der Vorlage, da durch das Nachfärben der Kunstseide diese gleichfalls etwas Farbstoff aufnimmt. Von den Säurefarbstoffen haben sich bewährt in hellen Pastellfarben: Cyanol FF, Rhodamin, Chinolingelb, Echtsäuregelb, Orange II; für Mode und Mischtöne die Kombination Alizarincyanol, Brillantlanafuchsin, Echtsäuregelb (Cassella & Co.), dazu für Braun, Oliv, Orange II und Cyanolgrün, für Marineblau, Echtmarineblau. Schwarz wird im schwachsauren Bade (essigsaures Ammoniak und Glaubersalz) in schöner Nüance mit Alphanolschwarz und Diaminechtschwarz XN, abgetönt mit Diamingrün hergestellt. Eingehen bei ca. 70° C., Antreiben zum Kochen und schwach kochend nach einer Stunde die Färbung beenden. Die Bäder ziehen nicht aus und werden nach entsprechender Auffrischung weiter benutzt. Die div. Hilfsmittel, ohne Dampf laufen lassen, Uebersetzen der Kunstseide etc. ermöglichen es dem Färber, den div. Erscheinungen der Praxis entgegenzutreten. Nach dem Färben wird gründlich gespült. Bei den Couleuren wird die Kunstseide entweder auf einer Handbarke in einer kurzen Flotte, oder aber auf den Jigger mit abgestellter Spannung nachgedeckt. Für dieses Nachdecken kommen vorwiegend die Diaminfarbstoffe in Frage, nur ganz vereinzelt wird bei besonders lebhaften Tönen noch mit basischen Farbstoffen übersetzt. Färbetemperatur ist höchstens 30° C. Bestellt wird das Färbebad mit Glaubersalz und einem schwach wirkenden Alkali, z. B. phosphorsauren Natron, Borax oder einer Spur Soda. Ein Zusatz eines Färbeöl Monopolöl, Isoseife beeinflußt den Glanz der Kunstseide sehr günstig. In den Stoffen,

wo die Kunstseide lediglich als Effekt verwendet ist, wird man sie nur im Tone der Wolle halten, dabei aber heller, damit sie sich recht günstig vom Grund abhebt. Ein Stück, wo die Kunstseide dunkler als der Wollgrund ist, sieht unschön aus. Waren mit sehr viel Kunstseide in großen Musterungen wird möglichst fasergleich gefärbt, aber keinesfalls dunkler als der Grund. Zum Nachdecken der Kunstseide wählt man unter den Diaminfarbstoffen alle diejenigen, die fast nur auf Kunstseide gehen, z. B. Diaminechtgelb, -orange, rosa BD, rot, -reinblau FF, -braun 3 BO, M, -blau FFB, -heliotrop, -schwarz BH, UV u. a. Nach dem Färben wird gut ausgewaschen, die Ware entweder geschleudert oder abgedrückt und zur Appretur gegeben. Besonders die dunkeln Töne sollen auf keinen Fall im nassen Zustande längere Zeit liegen, es entstehen nur schwer entfernbare, angetrocknete Stellen, bronzierte Leisten.

Die Nachappretur gibt der Ware durch Scheren, Dekatieren, Pressen die verlangte, glatte Oberfläche. Der Griff, die Qualität wird scheinbar erhöht durch Imprägnieren mit Leimlösungen, die mit etwas Glyzerin versetzt sind, damit der Glanz der Kunstseide erhalten bleibt. Das Trocknen der Waren soll bei nicht zu hohen Temperaturen erfolgen, die Ware erhält leicht in dunkleren Farben und Schwarz ein graues, totes Aussehen.

Ebenso wichtig wie Wolle mit Kunstseide ist Baumwolle mit Kunstseide anzusprechen. Wir begegnen den duftigen Tüll- und Voilegeweben mit Kunstseidenverzierungen neben schwersten Westenstoffen. Die Behandlung dieser Waren ist vollständig verschieden von der detaillierten Woll-Kunstseidenware. Alle Baumwollware wird durch Sengen auf der Platten- oder Gassenge von den hervorstehenden Fasern befreit. Dünne Waren wie Voile, Battiste in dunklen Farben werden jetzt vielfach gleich gefärbt, stärkere und vor allem dichte Gewebe sowie alle hellfarbige Ware muß gründlich gereinigt werden. Es wird mit Diastofor entschlichtet; die Ware passiert ein warmes mit Diastofor bestelltes Bad und bleibt ohne zu spülen während einiger Stunden liegen, am besten über Nacht. Am nächsten Tag wird in reinem Wasser gründlich durchgespült und mit Soda, Harzseife und ev. ein wenig Natronlauge ausgekocht. Dieses Auskochen erfolgt am besten auf den jiggerähnlichen Breitwaschmaschinen; die Kunstseide gerade wird auf dieser am meisten geschont. Nach dem Auskochen wird gespült und der Eigenart der Ware entsprechend geschleudert oder abgedrückt. Dunkelfarbige Ware wird nun entweder zum Färben gegeben oder aber gedämpft; verschiedene Artikel auch wohl auf Wellen gerollt. Hellfarbige Ware wird gebleicht; das Bleichen dieser Waren kann nicht mit denjenigen durchgreifenden Maßnahmen wie bei Baumwolle erfolgen; man muß langsam und vorsichtig zum Ziel kommen. Gebleicht wird wie bei Baumwolle mit Chlorkalk- und Chlorsodalösungen, Großbetriebe bleichen auch mit elektrolytischem Chlor. Man verwendet nur Chlorlösungen von 1° Bé bei kalter Temperatur und wird die Einwirkung des Chlor keinesfalls länger als 3—4 Stunden ausdehnen, bis der gewünschte Bleicheffekt erzielt ist. Vollbleiche bei diesen Waren wird auch vielfach erzielt durch ein Nachbleichen der gechlorten Ware mit Superoxyden. Die gechlorte Ware wird in reinem Wasser gründlich gespült und dann mit Salzsäure abgesäuert und wieder gespült. Entweder wird nun nochmals gebleicht, sei es auf ein schwächeres Chlorbad oder mit Superoxyd, oder aber es wird mit einem Antichlor, wie Bisulfit, in kaltem Wasser kurze Zeit behandelt, wieder gespült und entsprechend der Vorlage geblaut resp. zum Färben gegeben. Die Weißware gelangt fertig gebleicht in die Appretur.

Das Färben dieser Waren erfolgt nach den gleichen Grundsätzen wie bei Baumwolle. Zur Erzielung einer schönen Wirkung ist die Kunstseide möglichst heller zu halten, keinesfalls dunkler als der Baumwollfond. Dies ist gerade die Schwierigkeit, da die Kunstseide, besonders bei dunklen Tönen, eine viel größere Affinität für Baumwollfarbstoffe hat. Es ist also stets damit zu rechnen, daß man das Gegenteil des Verlangten erzielt. Maßnahmen, die ein zu starkes Aufziehen der Farbstoffe auf die Kunstseide verhindern sollen, sind: Eingehen und Färben bei niederen Temperaturen, Herabsetzen der Salzmengen, Verwenden längerer Flotten und Zugeben des Farbstoffes portionsweis. Cassella & Co. empfehlen eine Behandlung der dunkelfarbigen Waren mit 10—15% Tannin in heißem Wasser während einiger Stunden. Es wird ohne zu spülen auf ein zweites lauwarmes Wasser hantiert, das 2/3 der verwendeten Tanninmenge Zinnsalz enthält. Die Ware wird eine halbe Stunde hantiert und gespült; Zinnsalz wird in etwas Salzsäure gelöst. Dieses Vorbehandeln kann man gleich in großen Quanten vornehmen. Das Färben dieser Waren z. B. in Marineblau vereinfacht sich ungemein; ich komme darauf noch zu sprechen. Als Färbemaschine kommt nur der Jigger in Frage; Voiles, dünne leichte Waren werden in großen Posten auch wohl auf der Kufe gefärbt. Hellere Farben können bei Temperaturen bis zu 60° C gefärbt werden. Die Salzmenge wird reduziert, bei ganz zarten Tönen auch wohl ganz weggelassen und bis zu 1% Soda zugegeben. Von Vorteil für die Kunstseide bleibt ein Zusatz eines Färbeöls (Monopolöl, Universalöl etc.), der benötigte Farbstoff wird portionsweise auf mehrere Enden zugegeben. Bei dunkleren Farben wird die Temperatur reduziert werden, man kann viele Artikel nur in lauwarmen Bädern färben; die Bäder ziehen infolgedessen bei weitem nicht aus. Besonders bei Dunkelmarine und Schwarz wird das Färben nur rentabel, wenn die Bäder ständig weiter benutzt werden.

Ist die Ware wie oben detailliert vorbehandelt, dann gestaltet sich das Arbeiten insofern günstiger, als man bei höheren Temperaturen arbeiten kann, die Bäder ziehen besser aus, die Färbungen kommen schneller und reiben bei weitem nicht so sehr ab. Zu allem hat man günstigere Resultate zu verzeichnen, als bei nicht vorbehandelter Ware. Gefärbt wird im allgemeinen nur mit substantiven Farbstoffen, für echtere Färbungen werden diese durch entsprechendes Nachbehandeln erreicht. Schwarz wird „echt" noch mit „Immedialschwarz gefärbt. Von gutgeeigneten, nebenbei in bezug auf Echtheit weitreichend genügenden Farbstoffen kann ich nennen Diaminechtgelb A, -echtorange E, Thioflavin, -rosa, -charlach 4 BFF, -rot F, -brillantviolett 2 R, B, -violett FFRU, -heliotrop, -echtblau BX, -reinblau FF, -blau 2 B, -schwarz BH, HV, -echtbraun R, G, u. a. Die genannten Farbstoffe genügen zur Erzielung sämtlicher Töne. Besonders lebhafte Ausfärbungen werden auf frischem, kaltem Wasser durch Uebersetzen mit basischen Farbstoffen gebracht. Z. B. färbe ich Marineblau auf vorbehandelter Ware mit Diaminechtblau BN, Diaminschwarz BH, ev. etwas Diamineralblau gespült und nach Bedarf etwas übersetzt mit Neumethylenblau. Das Uebersetzen soll nur in beschränkten Maßen erfolgen, es geht sonst auf Kosten der Reibechtheit. Ein schönes Schwarz auf diesen Waren ist immer eine gewisse Spezialität. Ein schönes, blumiges Schwarz von sehr guter allgemeiner Echtheit resultiert durch Vorfärben mit Diaminschwarz DN, Diazotieren und Entwickeln mit Diamin CS. Für direkte Färbungen ist Paradiaminschwarz FFB geeignet. Schwarz wird mit Vorteil nach dem Färben und Spülen

durch ein lauwarmes Wasser, dem etwas Isoseife zugegeben ist, genommen. Die Nüance kann bei dieser Gelegenheit durch eine kleine Menge basischer Farbstoffe verbessert werden. Nach dem Färben wird die Ware sofort auf eine Rahmenmaschine bei nicht zu großer Hitze getrocknet. Es ist zu beachten, daß die Ware langsam, aber gleichmäßig trocknet, damit bei dunklen Farben keine bronzige Kunstseide entsteht. Die Fertigstellung der einzelnen Warengattungen hat in bezug auf die spätere Verwendung die verschiedensten Methoden. Vor allem werden die Waren geschoren, appretiert und kalandert.

Die verschiedensten Wollwaren mit Kunstseide werden in billigeren Aufmachungen als Halbwolle mit Kunstseide erzeugt. Die Veredlung dieser Waren zeigt uns in der Vorappretur dasselbe Bild als wie bei den gleichen Gattungen in Reinwolle. Das Färben verbindet die Behandlung der Wollwaren mit derjenigen baumwollener. Es wird also zuerst die Wolle vorgefärbt und dann die Baumwolle mit der Kunstseide überfärbt, wie es bereits erläutert ist. Die Sache ist allerdings nicht so einfach, wie es geschrieben ist. Von einem guten Stück ist zu verlangen, daß die Baumwolle dunkler als die Wolle, während die Kunstseide möglichst heller bleiben soll, um recht schön zur Geltung zu kommen. Ich will gleich bemerken und die vielen Möglichkeiten, denen der Praktiker sich jeden Tag aussetzt, damit skizzieren, daß für diese Waren eine sehr große Erfahrung und Routine gehört. Man sieht sehr oft Waren, die schlecht nach Muster gefärbt sind, dabei ist die Kunstseide recht dunkel und tot, Wolle und Baumwolle sind auch nicht überein.

Es ist in starken Umrissen ein Bild, in welcher Weise heute Möglichkeiten geboten sind, die Kunstseide in Webwaren zu verwenden und inwieweit heute die Einrichtungen genügen, diese Waren zu veredeln und marktfähig zu machen. Es liegen in diesen Waren erst einige Jahre Praxis hinter uns, den Fortschritten in der Kunstseidenerzeugung wird die Veredlungsindustrie gleichen Stand halten.

Die in Deutschland patentierten Vorrichtungen zum Imprägnieren des Holzes mit Konservierungsmitteln und Farbstofflösungen.

Zusammengestellt von Dr. S. Halen.

(Mit 8 Abbildungen.) (Schluß.)

Um das lästige Ein- und Abschrauben der Rohrleitungen am Deckel zu vermeiden, ist das ganze Rohrwerk der Verteilungsbehälter (für die Flüssigkeit) mit dem Deckel zusammen beweglich eingerichtet. Zu diesem Zwecke ist eine Büchse am unteren Teile des Deckelscharniers und eine ebensolche am Boden befestigt. Beide Büchsen sind durch ein Rohr verbunden, das in ihnen durch Stopfbüchsen abgedichtet ist. Die zweitgenannte Büchse steht mit der Druckleitung in Verbindung, während die Zuleitungsrohre für die Verteilungsbehälter an die erste Büchse angeschlossen sind. Diese Vorrichtung liegt genau unter dem Mittelpunkt des Deckelscharniers, so daß der Deckel auf- und zugeklappt werden kann, ohne dadurch die Flüssigkeitszirkulation zu hindern.

Jeden Teil eines Holzpfahles, sofern derselbe von hinlänglich weichem Holze ist und dem Eindringen der Imprägnierflüssigkeit senkrecht zur Faser nicht zu großen Widerstand entgegensetzt, kann man mit Hilfe der durch das Patent Nr. 159631 (Etienne Valès und Louis Victor Bastien in Bordeaux) geschützten Vorrichtung imprägnieren.

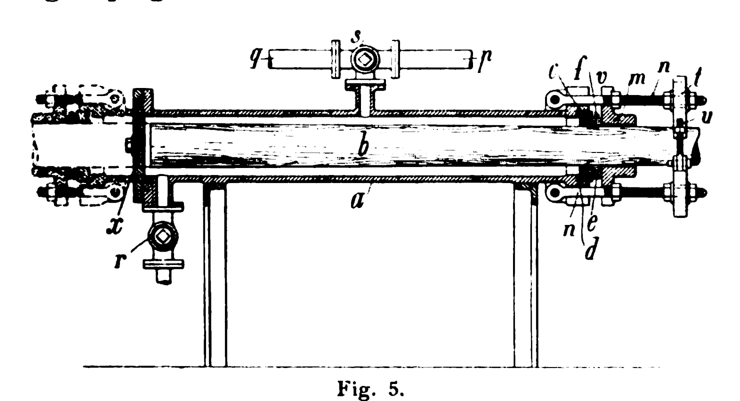


Fig. 5.

Diese Vorrichtung besteht (vgl. Fig. 5) aus einem zylindrichen Behälter a, der von der einen Seite durch einen entfernbaren Deckel x verschlossen wird, falls nur der Fuß des Pfahles imprägniert werden soll, und von der anderen Seite durch den Preßkörper v begrenzt ist. Letzterer besteht aus dem Ringe c mit einem dem Pfahle sich anpassenden inneren Durchmesser, der sich gegen eine Aussparung d des Zylinders a anlegt, einer Flechtschnur e, die um den Pfahl herumgelegt und durch ein mittels einer Spannschraube gespanntes Seil f angezogen wird und einem durch Gelenkschrauben n anzuziehenden Schieberring m. Der zweigliedrige durch Bolzen u verbundene, nur zum Festhalten des Pfahles dienende Ring t wird von den Gelenkschrauben n getragen.

Nach Entfernung des Deckels kann auch irgend ein anderer Teil des Pfahles imprägniert werden, wobei dann der Deckel ebenfalls durch einen Preßkörper (punktiert gezeichnet) ersetzt wird.

Nach Einbringen des einen Endes des Holzpfahles in den Behälter a wird er abgedichtet durch Straffspannen des Seiles und Anziehen des Ringes m. Mit a steht ein Vakuumbehälter durch Rohr p und Drainagehahn s in Verbindung. Nach Oeffnen eines Hahns, der mit dem Kreosotbehälter in Verbindung steht, dringt das Kreosot in a ein. Nach Füllung und Abschluß der Hähne wird a durch Rohr q mit einem Druckgefäß in Verbindung gebracht und alsdann während der Imprägnierung unter Druck gehalten. Es stellte sich heraus, daß bei der Einzelimprägnierung von Schwellen eine genaue Kontrolle über die von dem Holze aufgenommene Menge Kreosot erforderlich ist, damit die Konservierung (mit dem Kreosot) bei allen den einzelnen Schwellen mit der gleichen Menge an Imprägnierflüssigkeit verbrauche und Produkte erhalten würden, die alle ungefähr die gleiche Lebensdauer aufweisen. Die zuletzt genannten Erfinder konstruierten nun eine Kontrollvorrichtung für die Anlagen zur Einzelimprägnierung, die selbsttätig arbeitet und die Benutzung der Einrichtungen zur Einzelimprägnierung erläutert (D. R.-Patent Nr. 160209).

Zu diesem Zwecke wurden auf einem mit dem einzelnen Imprägnierzylinder in Verbindung stehenden Flüssigkeitsstandanzeiger drei Skalen angebracht, deren erste mittels eines Schwimmers das Volumen des von der Schwelle nicht ausgefüllten Imprägnierzylinderraumes, die zweite Skala die für die einzelnen Angaben der ersten Skala bezeichneten, von der Schwelle zu absorbierenden Mengen des Imprägniermittels und die dritte Skala den Punkt angibt, auf den der Schwimmer sich einstellen muß, wenn die Schwelle die notwendige Menge an Kreosot aufgenommen hat.

Ferner ist hier die Holzimprägniervorrichtung des Freiherrn von Brenner in Grainfahrn bei Vöslau (D. R.-Patent Nr. 142904) zu nennen, bei welcher der die Imprägnierflüssigkeit enthaltende Behälter mit einem sich in das Innere derselben erstreckenden elastischen Kragen (aus Gummi, Leder od. dgl.) versehen ist, in dessen Oeffnung das zu imprägnierende Holzstück mit einem Ende eingeführt wird und der selbsttätig eine Abdichtung um das Holz bewirkt, wenn die Flüssigkeit in dem Behälter eine Pressung erfährt. Mittels dieser Vorrichtung kann die Imprägnierung glatt und einfach erfolgen. Der Fortgang der Sättigung des Holzes läßt sich bis zum Ende beobachten und sind die Holzstücke vor dem Zerreißen dadurch geschützt, daß das eingesetzte Ende bezw. der Kopf ringsherum dem Flüssigkeitsdruck ausgesetzt ist. Dieser Apparat wurde später dadurch verbessert, daß dem elastischen, das Holz umgebenden Kragen die Form eines Trichters gegeben wurde, dessen untere Mündung nahezu bis auf den Boden des (aufrechtstehenden) Imprägnierbehälters reicht (Holzfärberei und Imprägnieranstalt [System Pfister] G. m. b. H. in Berlin-Charlottenburg, D. R.-Patent Nr. 147640). Dadurch kann man mit einem und demselben Kragen Holzstücke verschiedener Dicke imprägnieren. Die Stämme werden in einer Einspannvorrichtung gehalten, die in verschiedener Höhe befestigt werden kann.

Mittels Sprühdüsen bringen R. Avenarius & Co. in Stuttgart und E. Hübsch in Myslowitz O.-Schles. das flüssige Imprägniermittel kontinuierlich auf das Holz auf (D. R.-Patent Nr. 139935). Zu diesem Zwecke werden Sprühdüsen rund um die Bahn des zwischen ihnen hindurchzuführenden Werkstückes angeordnet. Die einzelnen Hölzer können dabei durch einfache Zuführungsvorrichtungen auf der einen Seite ohne Unterbrechung des Ganges der Vorrichtung eingeführt werden und verlassen die letztere auf der anderen Seite. Zweckmäßig wendet man mehrere Sätze von Düsen an, von denen der mittelste senkrecht gegen das zu imprägnierende Holz gerichtete Düsen besitzt, die alle Vertiefungen und Unebenheiten der Oberfläche des Holzes bestreichen, dagegen etwaige senkrechte Flächen des letzteren und ebenso seine Stirnseiten nicht erreichen. Zur Imprägnierung dieser Flächen dienen andere Düsensätze, deren Düsen entgegengesetzt zueinander gerichtet sind und mit der Bewegungsrichtung des Holzes einen spitzen Winkel bilden, so daß sich die Richtungen aller Düsen eines dieser Sätze in einem Punkte schneiden.

Um eine gute Imprägnierung der Stirnseiten der Holzstämme zu gewährleisten, ist eine Vorrichtung vorgesehen, die den Eintritt der Stirnseiten in den Bereich der entsprechenden äußeren Düsen anzeigt. Eine solche besteht z. B. aus zwei zweiarmigen Hebeln, die mit ihrem oberen Arme in die Bahn des Holzstammes oder Balkens reichen und deren obere Arme durch eine Lenkstange miteinander verbunden sind, sowie unter dem Einfluß einer Feder stehen, die im Sinne der Bewegungsrichtung des Holzes wirkt. An der Lenkstange ist ein Mitnehmer angebracht, der auf den Anreißhebel einer Signalglocke in beiderlei Sinne wirkt. Sobald diese Glocke ertönt, stellt der Arbeiter die Vorschubrichtung ab bezw. den Vorschub ein, so daß die betreffende Stirnseite des Holzes längere Zeit vor den es besprühenden Düsen festgehalten wird.

Der zum Betrieb der Pumpe zum Füllen des unter Druck stehenden Imprägnierzylinders erforderliche Kraftaufwand soll nach der Erfindung von Max Rüping in Berlin (D. R.-Patent Nr. 236818 dadurch wesentlich herabgesetzt werden, daß die Druckluft, welche beim Einpressen von Flüssigkeit in den Imprägnierzylinder verdrängt wird, zur Entlastung der Pumpe Verwendung findet. Steigt in dem Imprägnierungszylinder durch Zuführung von Flüssigkeit die darin befindliche Flüssigkeit, so ist Vorsorge getroffen, daß die dadurch gleichzeitig verdrängte Druckluft durch ein Rohr nach der Gegenseite des Pumpenkolbens gelangen kann. Der Dampfzylinder hat auf diese Weise lediglich die zur Förderung der Imprägnierflüssigkeit aus dem Vorratsbehälter in den Imprägnierzylinder erforderliche Arbeit einschließlich der Ueberwindung der Widerstände in der Pumpe und in den Rohrleitungen zu leisten. Die Pumpe kann dabei einfach- oder doppelwirkend sein.

Neuerdings fanden Pieschel und Zimmer in Langenhessen-Werdau (D. R.-Patent Nr. 257147), daß es gelingt, homogen verbleite Gefäße als Imprägnierkessel in der Weise verwendbar zu machen, daß man in das Innere des Kessels einen Mantel aus Holz oder dgl. einlagert, der einerseits die direkte Berührung der in den Kessel einzudringenden Hölzer mit der weichen Bleischicht verhindert, andererseits ein Durchquetschen der Bleischicht ausschließt. Die Lagerung des Holzmantels kann in der verschiedensten Art und Weise erfolgen. Der Holzmantel kann z. B. auf kleinen Blöckchen aus Hartblei oder einem anderen druckfesten Material, das von dem betreffenden Imprägniermittel nicht angegriffen wird, ruhen, die in der homogenen Bleischicht ebensichtig verteilt sind oder aber es können schmale Rippen aus denselben Materialien in die homogene Bleischicht eingebettet sein, die den Kessel in der Länge oder Breite durchziehen, um die Last des Holzmantels nebst Inhalt zu tragen. Die jeweilige Aenderung in dieser Richtung hängt von der aufzunehmenden Last, den Dimensionen des Kessels sowie von kalkulatorischen Maßnahmen ab. Was das Material betrifft, aus dem der die Bleischicht schützende Mantel besteht, so ist vorzugsweise Holz dazu geeignet. Doch können unter Umständen auch andere Materialien in Betracht kommen. Bei Verwendung von Holz kann dieses, um ein eventuelles Quellen oder sonstige Veränderungen von vorneherein zu verhindern, mit Stoffen (namentlich harziger Natur) getränkt werden, die gegen Säure und erhöhte Temperatur unempfindlich sind. Je nach den Ausführungsvorschriften kann ferner der Holzmantel das Innere des Kessels vollständig oder nur zum Teil auskleiden, kann aus einem oder mehreren zusammenhängenden Teilen bestehen, durchbrochen oder massiv gebaut sein.

2. Vorrichtungen zum Imprägnieren von Holz (Lang-, Rundholz), in denen das Imprägniermittel lediglich durch die Stirnseiten des Holzes ein- und ausgeführt wird.

Unter den hier zu erläuternden Vorrichtungen ist zunächst diejenige zu nennen, die den Gegenstand des D. R.-Patentes Nr. 59089 (Joseph und Hubert Kment in Troppau (Oest.-Schlesien) bildet.

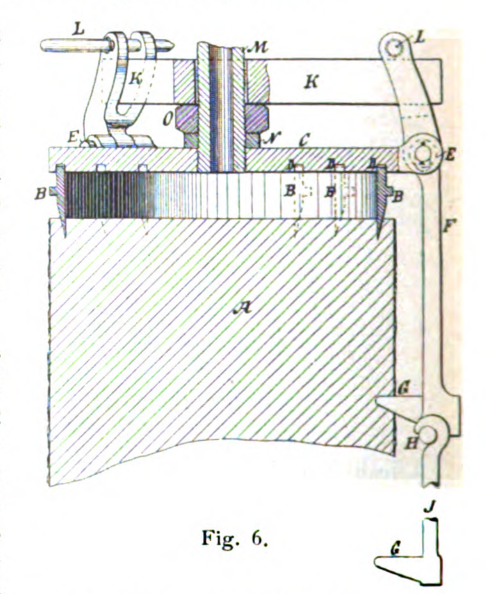


Fig. 6.

Diese Vorrichtung ist durch Fig. 6 veranschaulicht. B ist ein unten zugeschürfter Ring von etwas geringerem Durchschnitt als das zu imprägnierende Rundholz A und wird in dessen Stirnfläche mittels eines Holzhammers etwa 1 cm tief eingetreten. Auf den Ring B

wird alsdann die Druckplatte C gelegt, die mehrere eingedrehte Rinnen von gleichem Durchmesser wie der Ring B besitzt. An der Platte C sind die Scharniere E mit länglichen Oeffnungen angebracht, in denen die oben gabelförmig gestalteten Fangstangen F mittels eingesteckter Bolzen drehbar befestigt sind. Diese Stangen F sind an ihren Enden mit Klammeransätzen G ausgestattet, die in das Rundholz eingeschlagen werden. An den Zapfen H hängen die Verlängerungsstangen I. Die Klammeransätze G können in das Holz eingetrieben werden. In die Gabeln der Stangen F wird der dreiarmige Spannbalken K eingesetzt und vor diesem in die Gabeln die Stifte L eingesetzt.

In die Mitte der Druckplatte C wird das Zuleitungsrohr M für die Imprägnierflüssigkeit eingeschraubt und die Mutter N festgeschraubt; der Sperrbalken K wird durch die Mutter O gegen die Stifte L gedrückt. Dadurch wird mit der Druckplatte C der Ring B fest an das Holz gepreßt, so daß der Flüssigkeitsdruck in den Raum zwischen C, B und dem Stirnholz die Platte C nicht abheben kann und in den länglichen Oeffnungen der Scharniere E die Bolzen der Stangen F sich verschieben lassen. Die unter Druck stehende Imprägnierflüssigkeit dringt leicht in das Holz ein.

Eduard Porr in Doboj-Bosna (Bosnien) dichtete die Verschlußplatte, mit deren Hilfe das Einpressen der Imprägnierflüssigkeit in das Rundholz ermöglicht wird, durch einen Kautschukring ab. (D. R.-Patent Nr. 65661.) Gleichzeitig ordnete er einen zur Befestigung der Dichtungsplatte dienenden mehrteiligen Ring an, der um den Baumstamm gelegt und durch Schrauben und Hebel derart zusammengepreßt werden kann, daß an der Innenseite des Ringes befestigte Stifte, Messer od. dgl. vertikal in den Stamm eindringen und infolgedessen eine Verschiebung des (mehrteiligen) Ringes beim Anziehen der denselben mit der Dichtungsplatte verbindenden Schrauben verhindern.

Weiterhin ist hier die Erfindung von Bernhard Drittler in Nürnberg zu nennen, die einen Holzimprägnierapparat betrifft, mittels dessen die Imprägnierflüssigkeit durch die Stammstücke gesaugt und gepreßt wird und sich in einem Kreislauf bewegt (D. R.-Patent Nr. 75805).

Zu diesem Zwecke werden die einzelnen Stammstücke (Rundhölzer) auf einen Tisch aufgesetzt, in den von unten her absperrbare Abzweigungen einer Saugrohrleitung münden. Durch Rohre steht eine Saug- und Druckpumpe mit der Saugleitung und einem Kessel (für die Imprägnierflüssigkeit) in Verbindung und führt aus letzterem ein mit mehreren kleinen Hähnen ausgestattetes Steigrohr nach den auf die Stämme aufgesetzten Deckeln, durch die ebenso wie durch den Tisch Rohre hindurchgehen. Sobald die Pumpe in Betrieb gesetzt wird, geht die Imprägnierflüssigkeit durch das Steigrohr nach den Stämmen, durch diese von oben hindurch, tritt unterhalb der Stämme in die den Tisch mit der Pumpe verbindenden Rohre und durch die Pumpe gelangt sie wieder in den Kessel. Der Kreislauf wird so lange durchgeführt, bis das Holz hinreichend imprägniert ist.

Fernerlernen wir aus der Patentschrift Nr. 120809 (Joseph Pfister in Wien) eine Dichtungsvorrichtung für die Stirnfläche des Holzes beim Imprägnieren kennen. Sie besteht aus einer Haube, welche an dem das Holz aufnehmenden Behälter angeordnet und mit ihm durch ein (Abführungs)-Rohr verbunden. Zwecks Freiliegens der Stirnfläche des Holzes sind an der Innenfläche der Kappe Erhöhungen vorgesehen, die eine Art Rost bilden, gegen den die Stirnfläche anstößt. Zum Abdichten der Haube dient ein Kragen aus Leder, Gummi oder dgl., der sich infolge des Druckes der das Holz umgebenden Flüssigkeit dicht an das in die Haube eingesetzte Stammende herumlegt. Auf der der Haube gegenüberliegenden Seite des Behälters wird die Imprägnierflüssigkeit eingepreßt, dringt durch die andere freie Stirnfläche des Rundholzes in das Holz hinein, durchzieht es und gelangt endlich in die Kappe und das mit dieser in Verbindung stehende (Ableitungs-)Rohr.

Um mehrere Hölzer in dem Behälter gleichzeitig unterbringen zu können, muß man die Anzahl der Hauben entsprechend vermehren. Auch können diese an einer gemeinsamen Platte befestigt werden, die mit einem Hohlraum versehen ist, in den das Ableitungsrohr mündet. Die den Hauben gegenüberliegenden Enden der Hölzer werden durch geeignete Träger unterstützt.

Einen Schlauch ordnet Georg Kron in Kopenhagen zwischen dem zu behandelnden Holzstamm und der sein eines Ende umschließenden Kappe an (D. R.-Patent Nr. 162784). Dieser aus elastischem Material hergestellte Schlauch wird, wenn er durch Luft oder eine Flüssigkeit aufgepumpt wird, sowohl gegen den Stamm als auch gegen die Kappe gepreßt und dadurch ist eine gute Dichtung gewährleistet. Um das Platzen dieses Schlauches bei Anwendung bei Stämmen verschiedener Durchmesser zu verhindern, wird der Schlauch ganz oder teilweise durch einen unelastischen Stoff verstärkt. Auch kann an Stelle des Schlauches ein offener Ring luftdicht so mit der Kappe verbunden werden, daß beim Einlassen von Luft oder einer Druckflüssigkeit zwischen Kappe und Ring dieser offene Ring gegen das Holz gepreßt wird. Die Kappe kann so gestaltet werden, daß sie den Holzstamm auch seiner ganzen Länge nach aufnehmen kann, so daß nur das eine Stirnende behufs Abfluß des Saftes bezw. Imprägniermittels freiliegt.

Als praktisch für die Verstärkungsschicht hat sich hauptsächlich sogenanntes Diagonalgewebe erwiesen, das aus unelastischen Fäden besteht, im ganzen aber genügende Elastizität besitzt, um sich bis zu einem gewissen Grade zusammenschieben zu können und so ein glattes, faltenloses Anliegen des Dichtungsschlauches am Stamm zu ermöglichen.

Dieses Abdichten ist aber, wie sich später herausstellte, bei verschieden großem Durchmesser der Stämme nur innerhalb enger Grenzen möglich.

Kron hat daher weiterhin vorgeschlagen (D. R.-Patent Nr. 167114), zur Verstärkung des Gummischlauches ein Fadengebilde von großer Zusammenschiebbarkeit in der Längsrichtung des Gummischlauches zu verwenden und zwar muß die Zusammenschiebbarkeit so groß sein, daß Holzstämme, deren Durchmesser 10 bis 20% Verschiedenheit aufweist, mit dem Schlauche abgedichtet werden können. Die Zusammenschiebbarkeit in der Längsrichtung kann einer Erweiterung entsprechen, oder es kann auch das Fadengebilde in der Querrichtung annähernd unelastisch sein. Auch kann der Dichtungsschlauch mit Verstärkungsringen versehen sein, deren gegenseitiger Abstand ein Zusammenschieben des Schlauches ermöglicht.

Später empfahl Kron, die Abdichtung des ganz oder teilweise in dem Imprägnierbehälter befindlichen Holzstamms durch einen innerhalb der festen Kappe od. dgl. um den Holzstamm gegossenen Ring aus Blei oder einem anderen geeigneten Material, der auf den scharfen Rand des Behälters gepreßt wird, zu bewirken (D.R.-Patent Nr. 169182). Bei Verwendung dieser Abdichtung kann die Temperatur der Imprägnierflüssigkeit über 100° gesteigert werden.

An Stelle des Imprägnierbehälterrandes kann auch ein besonderer scharfkantiger Ring in den Bleiring gepreßt werden. Dadurch wird das Blei einerseits gegen den Stamm, anderseits gegen die Innenwand des in diesem Falle die Kappe ersetzenden Behälters gedrückt und dadurch die Abdichtung herbeigeführt.

Ferner hat sich ergeben, daß das Anpressen des scharfkantigen Randes zum Zwecke der Abdichtung nicht



notwendig ist, daß man vielmehr eine Abdichtung ohne Nachstemmen schon durch bloßes Umgießen des Stammes mit dem Metall erzielt (D. R.-Patent Nr. 169343, Kron). Es wird der so vorbereitete Holzstamm gegen den Imprägnierbehälter mit oder ohne Zwischenschaltung eines weiteren Abdichtungsmittels gepreßt.

Weiterhin schlug Kron vor (D. R.-Patent Nr. 172965), die Abdichtung zwischen dem um dem Stamm gegossenen Bleiring und dem Flüssigkeitsbehälter durch Vermittelung einer Dichtung herbeizuführen, wie sie bei Kolbenstangen und anderen zylindrischen Körpern angeordnet wird, z. B. mit Hilfe einer Stopfbüchse, eines selbst dichtenden Stulpes aus Leder oder dgl. oder auch einer pneumatischen Dichtung.

Dr. F. Spielmann in Linden bei Hannover will das Anpassen und Abdichten der zur Einpressung der Imprägnierflüssigkeit um das Stammende herumgelegten Kappe in einer Weise bewerkstelligen, die eine besondere feste Lagerung des Stammes überflüssig macht (D. R.-Patent Nr. 176527).

Zu diesem Zwecke verwendet er eine im unteren Teile kegelstutzartig (konisch) gestaltete Kappe, deren unterer hohler Teil mit einer zwischen Stamm und Kappe eingegossenen flüssigen oder plastischen, später erhärtenden Masse (flüssiges Blei, mit Wasser angerührter Gips oder dgl.) angefüllt wird. Wird nun in den oberen Teil der Kappe Imprägnierflüssigkeit eingepreßt, so übt diese einen Druck aus, der die Kappe vom Stamme zu ziehen sucht. Dieser Druck wirkt auf den unteren konischen Teil der Kappe, wie eine Anzahl von am Umfange dieses Teiles angreifenden, achsial gerichteten Kräften, die man sich so zerlegt denken kann, daß neben den parallel zum Kegel ziehenden Kräften radial zum Stamm gerichtete Druckkräfte entstehen, die den unteren Kappenteil bezw. die darin befindliche Dichtungsmasse an den Stamm anpressen.

Sodann ist hier auf die Vorrichtung des D. R.-Patentes Nr. 191453 (Carl Kresse in Kristiania) hinzuweisen, die das luftdichte Einschließen der Holzstammenden mittels einer Kapsel und eines elastischen, außen konisch geformten, das Stammende umschließenden Dichtungsringes, der durch einen starren innen konisch geformten Ring an den Stamm gepreßt wird, verbessern soll. Darnach soll der elastische (Gummi-)Dichtungsring nach aufwärts, d. h. nach der Mitte des Stammes hin verlängert und durch eine ausziehbare Stange oder ein Band gegen den Stamm gepreßt werden. Auf diese Weise soll auch ein dichter Anschluß der Kapsel an das Stammende ermöglicht werden, wenn die Querschnittsform des Stammendes von der Kreisform erheblich abweicht.

Um ein vollkommenes Anschmiegen der Dichtungselemente an den meist unregelmäßigen Stammquerschnitt zu gewährleisten und eine gute Dichtung auch bei unebener Stirnfläche des Stammes zu erzielen, wird endlich nach dem D. R.-Patent Nr. 240126 als Dichtungsorgan oder Abschlußorgan ein aus weichem Eisen hergestellter biegsamer Ring und eine mit Leder, Kautschuk, Leinwand oder dgl. gepolsterte Verschlußplatte empfohlen (Elsö Magyar. Pfister Rendzerü Fatinomitó És Szinezö Vállalat, Mint Szövetkezet in Kassa, Ungarn).

Da die zu imprägnierenden Holzstämme verschiedene Querschnitte aufweisen, so muß man zum Einspannen in die Imprägniereinrichtung mehrere verschieden große Ringe vorrätig halten.

Die Gesamteinrichtung besteht aus zwei auf einer Holzunterlage verschiebbaren eisernen Füßen, die der Länge des jeweils zu imprägnierenden Holzstammes entsprechend weit voneinander eingestellt werden. Der eine Fuß ist scheibenartig ausgebildet und kann zwecks Erleichterung des Einlegens des Stammes an seinem unteren Teil um ein Gelenk bewegt und oben mittels eines Schraubbolzens am anderen Fuß befestigt werden. Durch den letzteren oder eine in ihn eingesetzte mit Gewinde ausgestattete Büchse ist eine Preßschraube geführt, die mit der mittels Kugelgelenk mit ihm verbundenen Scheibe des anderen Fußes zum Anpressen des Stammes an die Dichtungs- und Verschlußorgane dient. Das eine dieser Verschlußorgane wird aus dem oben genannten Eisenring, der an seiner dem Holz zuzuwendenden Seite geschärft ist, gebildet und in die Stirnfläche des Stammes eingepreßt, während er mit der stumpfen Seite die Verschlußplatte an dem ersten Fuß stützt. Letztere ist an ihrem Umfang durch Schrauben, in der Mitte mittels eines Flansches des Zuführungsrohres für die Flüssigkeit oder Gase an dem erstbeschriebenen Fuße befestigt und aus Leder oder dgl. hergestellt oder damit gepolstert. Um den Ring nach der Imprägnierung leicht aus dem Holz herausziehen zu können, besitzt er an seiner Innenseite Oesen.

Nach dem Vorschlage der Firma Pärr & Kopetz in Wien (D. R.-Patent Nr. 212400) endlich sollen bei den Vorrichtungen zum Imprägnieren des Holzes mit zwischen den Anpreßscheiben und den Hirnflächen angeordneten, Dichtungen tragenden Zwischenringe, diese Dichtungen in einer unterschnittenen Ringnut der Zwischenringe angeordnet und eventuell noch durch einen Bord an deren Innenwand gehalten werden, so daß sie nach keiner Seite hin ausweichen können. Die Verbindung der Anpreßscheiben mit deren Ständern erfolgt dabei durch Kugelgelenke, um die mittels Schrauben oder dgl. anstellbaren Scheiben auch bei nicht parallelen Stirnflächen des Holzes an die daran befestigten Zwischenringe dichtend anzupressen. Zwecks Reinigung der in das Holz durch die Stirnseiten einzupressenden Imprägnierflüssigkeit werden vor den Stirnflächen innerhalb der Zwischenringe Filter angeordnet.

Eine Vorrichtung zum Auslaugen von Langhölzern mittels überhitzten Wasserdampfes betrifft die Patentschrift Nr. 213864 (Joseph Krämer in Völklingen).

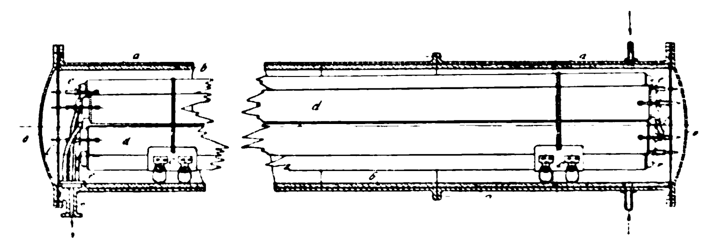


Fig. 7.

Diese besteht, wie Fig. 7 erkennen läßt, aus einem auf beliebige Länge zusammensetzbaren Rohre a mit säurebeständiger Auskleidung (z. B. ein Tonrohr b). In dieses Rohr werden die auf dem Wagen c zusammengepackten Stämme d eingefahren, nachdem jeder Stamm vorher am Fuß und Kopf mit je einer Verschlußklappe e versehen worden ist. Klauenarme f dienen zum Festhalten der Verschlußkappen und werden mittels Gelenken und Wandmutter durch einen Spindel in den an der Kappe befindlichen Schlitzarmen geführt. Alle diese Kappen werden mittels beweglicher, metallarmierter, säurebeständiger Schläuche an die Stutzen des Rohres angeschlossen und zwar die Kappen der Füße an den Einzelaufstutzen und die Kappen der Füße an den Ansaugestutzen n. so daß man Hölzer verschiedener Länge gleichzeitig und unabhängig voneinander auszulaugen vermag. Sämtliche mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Metallteile sind verbleit, emailliert oder sonstwie gegen die schädlichen Einwirkungen des Imprägniermittels geschützt.

Nachdem beide Türen o (des Rohres) verschlossen und gedichtet sind, führt man Dampf von etwa 120° C in das Rohr ein und durch die Verschlußkappe e in

die Stirnflächen der Stämme, worauf der vom Dampf verdrängte Saft an den anderen Hirnflächen durch den Stutzen n abgesaugt wird.

Verschiedene andere Holzimprägniervorrichtungen.

Hier ist zunächst der Apparat zum Imprägnieren von Langhölzern zu nennen, den H. E. Kruskopf in Dortmund konstruiert hat (D. R.-Patent Nr. 177951).

Dieser Apparat besteht aus einem offenen Troge, dessen Breite der Länge der zu imprägnierenden Hölzer entspricht; er ist zweckmäßig gemauert und schließt sich an den Rand der einen Seite einer schiefen Ebene an. Ketten, Seile od. dgl. sind über den Trog gespannt, die an der einen Seite, an dem sich in die schiefe Ebene fortsetzenden Rande, an der anderen Seite an einer Walze oder Trommel befestigt sind. Dabei ist die letztere so eingerichtet, daß die Zugorgane, die sämtlich gleich lang sind, in gespanntem Zustande die Fortsetzung der schiefen Ebene bilden. Das Spannen und Nachlassen der Ketten od. dgl. wird durch Drehen der Walze mittelst einer Kurbel in dem entsprechenden Sinne bewirkt. Ein Gesperre hindert die Walze im Sinne des Nachlassens der Ketten an der Drehung, so daß diese in jeder gewünschten Lage selbsttätig gehalten werden.

Am Boden des Troges sind Heizrohre zum Erhitzen der Imprägnierflüssigkeit vorgesehen.

Die Hölzer werden bei nachgelassenen Ketten in den Trog und damit in die Imprägnierflüssigkeit gelegt und die erforderliche Zeit darin gelassen. Nach vollendeter Imprägnierung werden die Ketten so weit gespannt, daß die Hölzer aus der Flüssigheit herausgehoben werden, um abtropfen zu können.

Alsdann spannt man die Ketten stärker an, bis die Hölzer über die schiefe Ebene herabrollen und schließlich nach ihrem Lagerplatz gelangen.

Der mit dieser Vorrichtung Arbeitende kommt also mit der Imprägnierflüssigkeit nicht in Berührung.

Da die Imprägnierung der obersten Schichten in der beschriebenen Vorrichtung schwimmender Hölzer immerhin noch mangelhaft ist, so hat Kruskopf eine Tauchvorrichtung angeordnet, mit deren Hilfe die Hölzer unter den Flüssigkeitsspiegel gedrückt werden (D. R.-Patent Nr. 135180). Die Tauchvorrichtung besteht aus mehreren quer an einem auf- und abwärts beweglichen, über die ganze Troglänge reichenden Balken befestigten Druckbalken. Zweckmäßig ist der Tragbalken für die Druckbalken mit seinen Enden an Führungsketten befestigt, die eine zwangsweise gleiche Bewegung erhalten. Der Antrieb der Ketten erfolgt von einer das Nachlassen oder Spannen der (Haupt-)Ketten oder Seile bewirkenden Welle aus.

Für große, d. h. lange Hölzer, empfahl ferner Kruskopf (D. R.-Patent Nr. 145633) als Tauchorgane Zugorgane zu verwenden, die über die Hölzer gelegt und mit diesen unter den Flüssigkeitsspiegel gezogen werden. Am besten werden die Tauchketten durch Gewichte belastet und über die auf den Seilen ruhenden Hölzer gelegt. Beim Nachlassen der Seile werden die Hölzer der Wirkung der Tauchketten ausgesetzt und unter den Flüssigkeitsspiegel getaucht.

Zwei offene Behälter und eine besondere Hebevorrichtung weist der Holzimprägnierungsapparat von Tomaso Giussani in Mailand (D. R.-Patent Nr. 128245) auf.

Der eine der Behälter, der mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, deren Siedepunkt über 100° C. liegt, wird entweder von innen oder außen geheizt. Daneben ist der zweite Behälter zur Aufnahme der Imprägnierflüssigkeit gelagert. Zwischen beiden ist eine Welle vorgesehen, deren Lager an dem zweitgenannten Behälter befestigt sein können, sofern dieser unbeweglich ist. Ist er jedoch fahrbar, so muß man besondere Lagerböcke für die Welle anordnen. Auf der letzteren sitzen zwei Arme' die eine Winde mit daranhängendem Korbe tragen. Der Korb wird mit dem zu imprägnierenden Holz (z. B. Eisenbahnschwellen) gefüllt. Beliebige Mittel können zur Schwingung der beiden Arme mit dem Korbe dienen. Nach Füllung des Korbes mit dem Holz wird er in die über 100° siedende, aber nicht bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit hineingesenkt, wodurch ein Austreiben der Luft aus dem Holz erfolgt. Ist die Luft entfernt, so wird der Korb in den anderen Behälter mit der Imprägnierflüssigkeit eingeführt und zwar bis auf den Boden dieses Behälters. An einer an letzterem vorgesehenen Skala kann man die Menge der in das Holz eingedrungenen Imprägnierflüssigkeit feststellen.

Das Herausheben des in dem Evakuierungsbehälter befindlichen Holzes und das Versenken des Holzes in die Imprägnierflüssigkeit gestaltete Giussani später (D. R.-Patent Nr. 151845) dadurch gleichmäßiger, daß er ein geeignetes Gegengewicht anordnete und es mit der Hebevorrichtung verband, wodurch das Gewicht des zu imprägnierenden Holzes zum größten Teil ausgeglichen wird. Infolgedessen bedarf es zum Betriebe der ganzen Vorrichtung einer wesentlich geringeren Kraft, zumal diese nur den Unterschied der Gewichte auszugleichen und die Bewegung einzuleiten hat.

Schließlich konstruierte der genannte Erfinder eine weitere Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz, bei der die mit dem letzteren beladenen Körbe mittels Transportketten durch mehrere Imprägnierbehälter hindurchgeführt werden. Das Neue dieser Vorrichtung bestand darin, daß die Körbe oder Wagen beim Herausheben aus dem einen Behälter und Versenken in den anderen durch über Rollen geführte und mit Fanghaken ausgestattete Hilfsketten gehoben und gesenkt werden, so daß die eigentlichen Transportketten entlastet werden (D. R.-Patent Nr. 158339). Die Verschiebung der beweglichen Deckelteile der Flüssigkeitsbehälter zwecks Durchlassens der Körbe erfolgt dabei durch eine oder mehrere mit Haken ausgestattete Hilfsketten selbsttätig.

Die Imprägnierung von Bauholz oder dgl. durch Eintauchen ganzer Ladungen in mit der Imprägnierflüssigkeit gefüllte Tröge suchte Heinrich Altena in Oberhausen, Rhld. dadurch einfach zu gestalten, daß er eine Hub- bezw. Tauchvorrichtung anwendete, die zunächst durch Verwendung von Preßluft die Anordnung eines ungemein einfachen, genau zentrischen Kraftangriffes besitzt und für mehrere Sättigungskästen ohne Verteuerung und Betriebserschwerung anwendbar ist (D. R.-Patent Nr. 175691). Die Vorrichtung besteht aus einer Art Tauchglocke, die auf der Imprägnierflüssigkeit schwimmt, das Holz trägt und durch Einlassen bezw. Auslassen der Preßluft gehoben bezw. gesenkt wird.

Wie Fig. 8 zeigt, ist der unten offene, sonst allseitig abgedichtete Senkkasten a zwecks Aufnahme der (Holz-)Last durch Fachwerk innen hinreichend abgesteift und führt sich mit senkrechten, äußeren Profileisen b an den an dem Fundament befestigten Ständern c. Die Führungen reichen in den aus Mauerwerk, Stampfbeton oder dgl. ausgeführten Trog d hinein. Das untere Ende (der Rand) des Kastens (Glocke) a taucht dauernd ein. Durch das Rohr e wird Preßluft in das Innere der Glocke eingeführt. Rohr e ist mittels Schlauch f an die feste Preßluftleitung g angeschlossen. h ist das Einlaßventil für die Preßluft und i das Auslaßventil. Querjoche K verbinden die Führungsleisten b und besitzen mittels Schraubenspindel l und Handrad zu betätigende Spannarme n. Letztere pressen die auf den Wagen o befindliche Holzladung fest. Damit die Wagen stoßfrei auffahren können, sind die als Schienen dienenden Winkeleisen p auf Holz gelagert, ferner sind zwischen den Zufahrtsschienen und den Winkeleisen p mittels Handhebels



umzulegende Gleisstücke vorgesehen, die jeweilig die erforderliche Lücke überbrücken. Die Vorrichtung wird folgendermaßen betrieben.

Die Glocke a liegt unter einem gewissen Ueberdruck an ihrer oberen, festen Hubbegrenzung derart an, daß die Winkeleisen p und die Zufahrtsgleise in gleicher Höhe liegen. Ueber die umgelegten Gleisstücke werden die mit dem zu imprägnierenden Holz beladenen Wagen auf die Glocke gefahren und die Hölzer gegen Auftrieb und Verschieben durch die Spannarme n mittels Handrads m und Spindel l festgelegt.

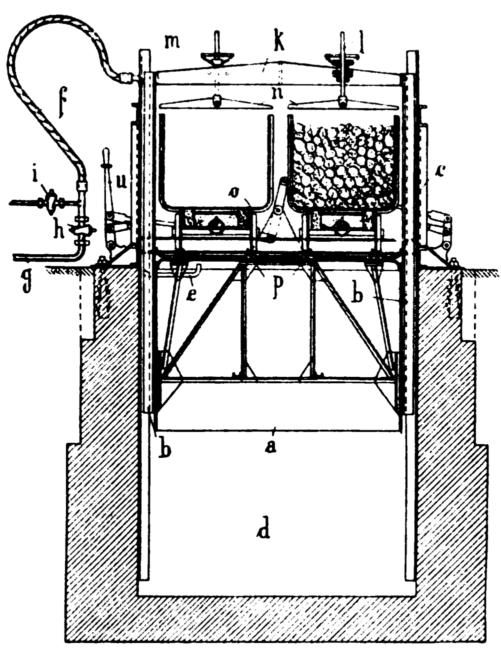


Fig. 8.

Durch Oeffnen des Ventils i wird Luft aus dem Innern der Glocke herausgelassen, so daß sich die Ladung mit durch Drosselung regelbarer Geschwindigkeit senkt. Die Flüssigkeit tritt über die Holzladung und wird nach hinreichender Sättigung des Holzes durch Einlassen von Preßluft durch das Ventil h die Flüssigkeit aus dem Innern der Glocke verdrängt, bis der Auftrieb genügt, die Glocke mit der Last an die obere Hubgrenzung zu heben, um die Wagen o abschieben zu können. Die ganze Tätigkeit des die Vorrichtung bedienenden Arbeiters erstreckt sich auf das Oeffnen bezw. Schließen der Ventile h und i. Da in Grubenbetrieben Preßluft immer vorhanden ist, so ist die Vorrichtung dafür sehr geeignet.

Die Glocke kann in ihrer untersten Stellung verriegelt werden, um die Imprägnierflüssigkeit durch eingelassene Preßluft im Troge hochzutreiben und so ein vollständiges Eintauchen des Holzes in die Flüssigkeit zu bewirken. Die Preßluft kann zum Zwecke der Erwärmung der Imprägnierflüssigkeit in warmem Zustande unter die Glocke eingeführt werden.

Des elektrischen Stromes bedienen sich Albert Louis Camille Nodon und Louis Albert Bretonneau in Paris, um die Imprägnierung des Holzes mit Flüssigkeit zu beschleunigen (D. R.-Patent Nr. 96772). Die zur Ausführung dieses Verfahrens erforderliche Vorrichtung besteht aus einem mit geneigtem Boden und Ausflußrohr versehenen Behälter, in dessen unterem Teil auf Stützen ein durchbrochener Holz- und auf diesem ein gleichfalls durchbrochener Bleiboden vorgesehen ist. Letzterer ist mit dem positiven Strom verbunden und bildet daher die Anode. Eine Platte aus Filz oder ähnlichem säurefesten porösen Material bedeckt die Anode. Die zu imprägnierenden Holzblöcke werden auf die genannten Filzplatten gelegt und sollen nur unten in die Imprägnierlösung eintauchen. Sämtliche Holzblöcke werden mit einer zweiten Filzplatte bedeckt und auf diese wird ein poröser Behälter gesetzt. Den Boden dieses Behälters bedeckt eine als Kathode dienende Metallplatte. In dem oberen Behälter läßt man reines Wasser zirkulieren. Das Potential im oberen und unteren Teile der zu imprägnierenden Gegenstände ist naturgemäß je nach dem elektrischen Widerstand dieser Gegenstände verschieden und kann zwischen 40—100 Volt schwanken. Die Stromintensität darf $^1/_3$ Ampère pro 1 qdcm nicht übersteigen.

Die sich bei der Elektrolyse der Imprägnierlösung ausscheidenden Anteile gelangen auf den schrägen Boden des Behälters und werden durch ein Abflußrohr abgezogen. Zwecks Erhitzung des Flüssigkeitsbades ist eine Dampfschlange vorgesehen.

Später (D. R.-Patent Nr. 109534) verbesserten die genannten Erfinder den vorbeschriebenen Apparat dahin, daß sie Vorkehrung trafen, damit der die Anode tragende durchbrochene Blei-Holzboden durch hydraulische Kolben angehoben und gesenkt werden kann. Auf diese Weise können die zu imprägnierenden Hölzer während des Verfahrens mehr oder weniger tief eingetaucht werden. Zunächst werden sie fast ganz eingetaucht, allmählich aber hebt man sie aus der Flüssigkeit heraus.

Neuesten Datums ist endlich der Vorschlag der Alcock & Company Proprietary Limited in Melbourne (D. R.-Patent Nr. 256633), gemäß welchem Holz dadurch trocknen soll, daß man durch das letztere der Länge nach Wechselstrom hindurchtreten läßt, indem man an beiden Seiten des Stammes Behälter zur Aufnahme eines Elektrolyten anbringt, durch den hindurch die Elektroden mit den Enden des Holzstammes in Verbindung stehen. So stellt man z. B. das eine Ende des aufrecht gestellten Holzstammes in einer als Trog für den Elektrolyten (Regenwasser, Soda-, Zinksulfat-, Kupfersulfatlösung oder dergl.) ausgebildeten Elektrode auf und treibt in das andere Ende des Blockes einen Metallring ein, der als Napf zur Aufnahme des Elektrolyten dient. Man kann auch an beiden Enden des Holzblockes einen Elektrolytbehälter so anbringen, daß ein Ende des Blockes eine Seitenwand des Behälters bildet. Durch die Heizwirkung des elektrischen Stromes soll aus einem Teile des Saftes Dampf gebildet werden, dessen Druck ein Oeffnen und gewaltsames Auftreiben der Holzzellen bewirkt. Auf diese Weise wird eine erhebliche Menge des Saftes ausgetrieben, der Rest trocknet schnell und gleichmäßig infolge des Oeffnens der Holzzellen aus.

Referate.

Harry S. Mork: Zellulosechemie des Handels, namentlich Zelluloseazetat betreffend. (Aus den Original Communications, XIII, des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

Die Industrie der Zellulose und ihrer Säureester beruht zum Teil noch auf empirischer Grundlage, und hierzu gehört namentlich die Darstellung der Zelluloseazetate. Gerade aus diesem Grunde muß das einmal erprobte Verfahren peinlich genau eingehalten werden, speziell bei dem faserigen Zelluloseazetat von hochgradiger Aggregation. Die verwendete Baumwolle muß sorgfältig aufbereitet und darf nicht durch den Reinigungs- oder Bleichprozeß in ihrer Struktur geschwächt werden. Diese Baumwolle wird einer ersten Durchtränkung mit Essigsäure, Wasser und einem wasserentziehenden Mittel, etwa Schwefelsäure, unterworfen, wobei die Zellulose hydrolysiert wird, so daß sie dann jedenfalls der Formel

$$(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$$

entspricht; diese erste Hydrolyse scheint für eine kontrollierbare Azetylation wesentliche Bedingung zu sein. Der Ueberschuß an Rea-



gentien wird dann mechanisch entfernt und die eigentliche Azetylation in einem Bad aus Essigsäure und einem verzögernden Mittel, gewöhnlich Benzol, vorgenommen, wobei die richtige Temperatur genau innegehalten werden muß. Der Prozeß verläuft sehr langsam, zwischen acht und achtzehn Stunden, so daß man während seiner Dauer öfters Proben entnehmen und auf die Endtauglichkeit analysieren kann. Nach seiner Beendigung wird die Mischung von Essigsäure und Benzol ausgezogen und zur Wiederverwendung in ihre Bestandteile geschieden, und das Azetat der Zellulose, die an Volumen bedeutend zugenommen hat, wird durch Waschen von dem Säurerest befreit und getrocknet. Das gewonnene Azetat beträgt, wenn alle, auch die nebensächlichen, hier nicht erwähnten Punkte der Vorschriften beachtet wurden, praktisch 175 Gewichtsprozente der trockenen Zellulose; der theoretische Wert von 178 pCt. entspricht dem Triazetat der Zellulose. Daß man das Tetraazetat erhalten könnte, war ein Irrtum, der sich auf einen Fehler in der Verseifungsmethode zurückführen läßt. Weshalb eine einmalige Azetylierung nicht genügt, es sei denn bei sehr hoher Temperatur, ist noch nicht festgestellt; vielleicht ist dies dem Vorhandensein von freien Hydroxylgruppen in der normalen Zellulose zuzuschreiben.

Da bei allen praktischen Anwendungen die Zelluloseazetate gelatiniert oder gelöst werden müssen, so spielen die Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Die Löslichkeit in Azeton ist umso größer, je mehr bei der Azetylierung von dem wasserentziehenden Mittel (Schwefelsäure) verwendet wurde. Die Löslichkeit wird auch befördert, wenn man das fertige Azetat eine Weile in wässerigen Lösungen von mäßig starken Mineralsäuren digeriert. Im übrigen gilt die Löslichkeit in Azeton als Maß für die Löslichkeit in anderen Mitteln. Von diesen kommen hauptsächlich einerseits Chlorverbindungen, andererseits die Phenole in Betracht. Von ersteren sind die stärksten Tetrachloräthan (Azetylentetrachlorid) und Chloroform; von anderen seien genannt Methylen- und Aethylenchlorid, Epi- und Dichlorhydrin, Methylchlorazetat, Aethylenchlorhydrin, Azeto- und Aethylenazetochlorhydrin, Di- und Trichloräthylen. Bemerkenswert ist, daß die Beigabe beschränkter Mengen von Methyl- und Aethylalkohol, obwohl sie selbst keine Lösungsmittel sind, die Lösungskraft der genannten Mittel erhöht. Phenol oder Karbolsäure ist vielleicht das stärkste Lösungsmittel für die Zelluloseazetate, aber auch von den übrigen Phenolen sind Kresol, Thymol, Guajakol, Carvacrol, Benzylphenol, Amylphenol und Resorcin vorteilhaft zu verwenden. Der Zusatz von Methyl- oder Aethylalkohol zu Phenollösungen ist nicht angebracht. Von anderen einigermaßen wirksamen Lösungsmitteln seien erwähnt Ameisensäure, Essigsäure, Pyridin, Anilin, Methylformat, Methyllaktat, endlich Methyl- oder Aethylazetoazetat. Von sehr geringer Wirkung sind Diazetonalkohol und die Methyl- und Aethylazetate. Unlöslich sind die Zelluloseazetate in Amylazetat und den Aether-Alkoholmischungen, zum Unterschied von den Nitrozellulosen. In der technischen Verwendung konkurrieren die Zelluloseazetate mit den Nitrozellulosen und werden sie mit der Zeit auch teilweise verdrängen. Dies gilt namentlich da, wo der Nitrozellulose der Nachteil der Feuergefährlichkeit anhaftet, ohne daß sie demgegenüber Vorzüge aufzuweisen hat, so vor allem bei sämtlichen Films, bei wasserdichten Ueberzügen, bei manchen Verwendungen des Zelluloids u. a. Boerner.

F. Eichbauer: Ueber die Wärmeableitung von Fußböden (Gesundheits-Ingenieur).

Die Untersuchung wurde im Anschluß an frühere Arbeiten von H. Mollier ausgeführt. Bei dichten, homogenen Bodenbelagen von größerer Wärmeleitfähigkeit, wie Zementestrich, Asphalt usw. sinken die Temperaturen im Versuchsapparat sehr rasch, um relativ bald den Dauerzustand zu erreichen. Anders die begehbare Korkplatte, ein zwar ebenfalls homogener Bodenbelag, jedoch von kleiner Wärmeleitfähigkeit; bei diesem sinkt die Temperatur des Apparates nach dem Aufsetzen nur sehr wenig und der Dauerzustand stellt sich wenig unter dem gegen freie Luft erreichten (also 40° C.) ein; immer jedoch zeigen die Kurven ein gleichmäßiges Fallen der Temperatur bis zum Dauerzustand. Anders bei Holzböden, die als warme Fußböden bekannt sind; hier finden wir im allerersten Moment der Berührung den Wärmeentzug verzeichnet, der zur Erwärmung der obersten, am Apparat liegenden Bodenteilchen dient, während eine weitere Wärmeabteilung dann nur sehr langsam vor sich geht. — Ein ähnliches Bild bietet sich beim Betrachten der aus verschiedenen Schichten bestehenden Fußböden, z. B. von Linoleum auf Zement und dergl. Das Linoleum besitzt eine sehr glatte Oberfläche, ist also unmittelbar nach dem Aufsetzen imstande, dem Apparat verhältnismäßig viel Wärme zu entziehen, da der Uebergangswiderstand sehr gering ist. Allein dies dauert nur so lange, bis die in der Nähe liegenden Teilchen durchwärmt sind. Einer weiteren starken Ableitung widerstehen die im Linoleum enthaltenen Korkteile. Graphisch läßt sich die Erscheinung so ausdrücken, daß die Kurve in den ersten Minuten sehr rasch fällt, dann jedoch abbiegt und nun durch ihre geringere Neigung anzeigt, daß der Wärmeaustausch nur mehr langsam vor sich geht. Die Werte aller untersuchten Linoleumproben, auf Zement gelegt, liegen zwischen den Werten von Walton I-Linoleum und Inlaid-Linoleum; Jaspe-Linoleum stellt einen ungefähren Mittelwert dar. Noch deutlicher wird die oben beschriebene Erscheinung, wenn wir zwischen dieses Linoleum und den Zementboden Korkment oder Korkplatten verschiedener Stärke einschieben; wir haben dann ebenfalls wieder anfangs den raschen Temperaturfall, allein bald machen sich die isolierenden Eigenschaften der Zwischenlagen bemerkbar und verflachen die Kurve. — Bei der Wärmeableitung der Fußböden spielt auch die Rauhigkeit des Materials eine Rolle, da wir bei rauher Bodenoberfläche bei den gebräuchlichen Fußbekleidungen mit steifen Sohlen den Boden nur mit einem ganz geringen Teil der Sohlenflächen berühren, während sich zwischen dem Boden und dem übrigen Teil der Sohle Luftschichten befinden, die nur wenig Wärme ableiten. Sehr gute Erfolge erzielt man aus diesem Grunde durch Auflegen von Kokosläufer auf den Boden, und zwar wirkt dieser Belag von der ersten Minute an isolierend, da er einerseits wegen der geringen spezifischen Wärme der in seinen Zwischenräumen enthaltenen Luft für seine eigene Erwärmung fast keine Wärme verbraucht und andererseits den Wärmeübergang auf den Boden verschlechtert. — Für Wohnräume soll also ein Material benützt werden, das besonders im Anfang günstige Werte zeigt, da jeder Mensch wohl mindestens alle fünf Minuten den Standplatz für seinen Fuß ändert und dann wieder einen von ihm noch nicht vorgewärmten oder schon wieder erkalteten Teil des Bodenbelegs berührt. Für diese Räume sind also, damit sie „fußwarm" sind, z. B. Holzböden mit Teppichbelag, der ja ähnlich wie Kokosläufer wirkt, Korklinoleum oder Linoleum mit einer Unterlage von Korkment oder Korkplatten zu empfehlen, während Hartlinoleumbelag allein nicht günstig ist. — Für Ställe, in denen das Vieh oft stundenlang am Boden liegt ohne seinen Platz zu ändern, ist vor allem das Verhalten des Bodenbelags im Dauerzustand maßgebend und es wären hier Bodenbeläge zu empfehlen, die eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen, wobei die Rauhigkeit des Bodens — die vom Landwirt ohnehin gefordert wird, damit die Tiere nicht ausgleiten — dann noch in günstigem Sinne auf die Warmhaltung der auf dem Boden liegenden Tiere einwirkt. Hier wären also Holzpflaster oder feuchtigkeitsundurchlässige Kunstholzböden und dergl. in Hinsicht auf die Wärmeableitung zu fordern und es ist Sache der in Betracht kommenden Industrie, diese Forderung mit den andern bezüglich Festigkeit, geringe Abnützung, Wirtschaftlichkeit und dergl. in Einklang zu bringen. Für solche Fälle wird das seit einiger Zeit ebenfalls untersuchte Dörrit empfohlen. -s

---

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. Nr. 260984 vom 14. II. 1912. Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. Verfahren zur Herstellung von neutralen Zelluloseazetatlösungen. Die primären sauren Azetylierungsgemische werden zunächst durch solche organische Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische klar verdünnt, welche das aus der Reaktionslösung in üblicher Weise ausgefällte trockne Azetat nicht zu lösen vermögen, worauf die in dem verdünnten Lösungsgemisch enthaltene Säure durch Zugabe geeigneter Basen als Salz ausgefällt und abfiltriert wird. Es werden z. B. 10 kg Baumwolle nach Patent 163316 azetyliert, wobei man das Azetat in sirupöser, etwa 15prozentiger Eisessiglösung, also etwa 100 kg Reaktionsgemisch, erhält. Das Azetat erweist sich, wenn man es z. B. durch Fällen mit Wasser aus der Lösung isoliert, als löslich in Chloroform und Azetylentetrachlorid, nicht aber löslich in Azeton. Das Reaktionsgemisch wird nun mit Azeton verdünnt, sodann unter Umrühren mit gebranntem Kalk versetzt, bis die saure Reaktion verschwunden ist. In der Regel genügt eine Verdünnung mit der 5—6fachen Menge Azeton, also etwa 500—600 kg. Nachdem gut durchgemischt, wird auf gedeckter Nutsche abfiltriert, der Kalkrückstand wiederholt mit Azeton gedeckt und auf diese Weise alles Zelluloseazetat aus dem Rückstand entfernt. Das Filtrat, welches das Zelluloseazetat enthält, wird je nach dem Verwendungszweck des letzteren weiterverarbeitet. Man kann das Azeton vollständig abdestillieren oder nur zum Teil und hierdurch eine konzentriertere Azetatlösung gewinnen, die entweder direkt verwendet werden kann, oder aus der man das Azetat durch Zusatz von Fällungsmitteln isolieren kann. Die konzentrierte Lösung kann z. B. direkt, eventuell unter Zusatz noch anderer Lösungs-, Weichmachungs- und Fällmittel, auf Films, plastische Massen usw. verarbeitet werden. S.

D. R.-P. Nr. 260934 vom 13. I. 1911. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Es wurde gefunden, daß das bei 165 bis 166° siedende Nopinen, das bisher zur Darstellung von Isopren noch nicht benutzt worden ist, sich ganz besonders zur Darstellung dieses wichtigen Kohlenwasserstoffs eignet. Beim Erhitzen von Nopinen auf z. B. 500—520° erhält man ganz erheblich höhere Ausbeuten an Isopren, als z. B. beim Erhitzen von Pinen. In dem in der Patentschrift angegebenen Beispiel wird die Ausbeute zu 10% angegeben. S.

Britisches Patent 10430 vom Jahre 1912. C. A. Müller und D. Wolf in Turn-Teplitz. Verbesserte Herstellung von Lösungen und anderen Produkten aus Zellulose oder dergl. Nach der vorliegenden Erfindung werden Zelluloselösungen mit Hilfe von Zinkchlorat ($ZnCl_2$? d. Ref.) hergestellt. Mit diesem Salz läßt sich die zur Herstellung der Lösungen erforderliche Zeit auf $^1/_{20}$ von der herabsetzen, die bei anderen Lösungsmitteln erforderlich ist. Die Lösung erfolgt ferner ohne Rückstand. Sogar minderwertiges Fasermaterial läßt sich mit dem neuen Mittel voll-

ständig lösen, während bei dem älteren Verfahren immer ein größerer oder geringerer Teil ungelöst bleibt. Ferner wird durch das vorliegende Verfahren sehr an Kosten gespart. Das Produkt des Verfahrens kann ferner für viel mehr Zwecke verwendet werden als das Produkt der bekannten Verfahren, es ist von besserer Beschaffenheit und größerem Werte. Nach dem vorliegenden Verfahren hergestellte künstliche Seide z. B. ist weicher, hat mehr Körper und ist fester. Das bei dem üblichen Verfahren erforderliche Auspressen in ein Bad von Essigsäure u. dergl. ist in vielen Fällen entbehrlich. Das ist ein großer Vorteil, denn Essigsäure greift die Faser an, macht sie brüchig und schwammig und erfordert eine sorgfältige Nachbehandlung. Bei dem vorliegenden Verfahren dagegen wird nicht in Säure, sondern in Luft bei normaler Temperatur gesponnen. Soll ein besonderes Fällmittel verwendet werden, so wird nach der vorliegenden Erfindung Kalziumchlorat ($CaCl_2$? d. Ref.) verwendet, und zwar in Form einer Lösung mit 50 Prozent Wasser. Dieser Stoff wirkt noch rascher und stärker als Essigsäure, die nur eine Haut bildet, während Kalziumchlorat durch und durch wirkt. Dabei hat das Kalziumchlorat keine schädlichen Wirkungen wie die Essigsäure, da es vollkommen neutral bleibt, also nicht so stark gewaschen zu werden braucht wie bei Essigsäure. Das Verfahren kann angewendet werden auf irgend eine lösliche pflanzliche Faser. Besonders vorteilhaft auf die Faser der Hopfenranken. Eine Lösung von Hopfenrankenfaser in Zinkchlorid ist besonders viskos und geeignet zur Herstellung von Fäden. Die Zeit für die Herstellung der Lösung beträgt nur eine Stunde. Es werden z. B. 60 Prozent Zinkchlorat, 36 Prozent Wasser und 4 Prozent gebleichte, gewaschene und getrocknete Hopfenfaser zusammen im Wasserbade gekocht, bis eine homogene, gelatinöse Masse entstanden ist. Das ist nach etwa einer Stunde der Fall. Die Lösung ist fertig für das übliche Verspinnen. Wird die Behandlung mit Kalziumchlorat für erforderlich gehalten, so gehen die aus den Spinnöffnungen kommenden Fäden durch einen Behälter mit Kalziumchloratlösung von 68—70° F. Diese Temperatur ist etwa 10—20° F. niedriger als die, die bei der Benutzung von Essigsäure innegehalten wird. Die erhaltenen Fäden sind besonders geeignet zur Herstellung von Mänteln für Gasglühlicht. Die Lösung kann aber auch für andere Zwecke an Stelle von Gelatine oder Zelluloid benutzt werden. Es ist dann zweckmäßig, während des Kochens ein Härtemittel zuzusetzen, z. B. Formaldehyd. Man nimmt davon etwa 5 Prozent der kochenden Masse. Besonders eignet sich die Lösung zur Herstellung von Films. S.

Britisches Patent Nr. 7687 vom Jahre 1912. Dr. L. Lederer in Sulzbach (Oberpfalz). Verfahren zur Herstellung von Zelluloseestern. Es ist bekannt, daß beim Azetylieren von Zellulose mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure Produkte erhalten werden, die, wenn sie mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch gefällt werden, sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Lösungsmitteln unterscheiden. Wird die Reaktionsmischung vor der Fällung mehrere Stunden der Einwirkung von Wasser ausgesetzt, so werden nach der französischen Patentschrift Nr. 358079 Azetylderivate erhalten, die in Azeton löslich sind und und nach dem Verdunsten der Lösung biegsame, wasserfeste Häute hinterlassen. Die besten Resultate werden erhalten beim Azetylieren von 170 g Baumwolle mit einer Mischung aus 470 ccm Essigsäureanhydrid, 680 ccm Eisessig und 7 ccm Schwefelsäure, worauf man das Produkt 10—12 Stunden mit 100 g einer Mischung aus 90 pCt. Wasser und 10 pCt. Schwefelsäure stehen läßt. Auch bei anderen Vorschriften der französischen Patentschrift wird die Dauer des Hydrolysierungsprozesses auf 10—12 Stunden angegeben. Es wurde nun gefunden, daß technisch wertvolle Zelluloseester erhalten werden, wenn Zellulose und ihr nahestehende Umwandlungsprodukte mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Verwendung von Eisessig als Verdünnungmittel azetyliert und danach mit Wasser länger als einen Tag behandelt werden. Entsprechend der Dauer der Reaktion wird bei weiterer Verdünnung mit Wasser eine mehr oder weniger gelatinöse Lösung der azetylierten Zellulose erhalten. Wird diese Lösung verdunstet, so liefert sie biegsame Häute oder Films, die Wasser aufnehmen. Die genannte Lösung ist geeignet zum Imprägnieren oder Ueberziehen von Fäden, Geweben, Papier und anderen Stoffen, sie kann auch vorteilhaft verwendet werden beim Bedrucken von Geweben, in der Photographie und zu anderen Zwecken. In ein Gemisch aus 20 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid, 20 Gewichtsteilen Eisessig und 1 Gewichtsteil Schwefelsäure werden 5 Gewichtsteile Baumwolle eingebracht und die Mischung unter häufigem Umrühren bei 20—25° stehen gelassen, bis Lösung eingetreten ist. Die sirupartige Lösung wird dann mit 20 Gewichtsteilen Wasser gemischt, die gut eingerührt werden, die Lösung wird einige Tage oder länger stehen gelassen und die Einwirkung wird beendet durch Zugabe von 1½ Gewichtsteilen Natriumazetat, die in 6 Gewichtsteilen Wasser gelöst sind. S.

Französisches Patent Nr. 452374. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) und A. Loose. Verfahren zur Aenderung der Löslichkeitsbedingungen von Azetylzellulosen. Es wurde gefunden, daß man durch geeignete Behandlung von Azetylzellulosen beliebiger Herstellungsweise, die ungefähr der Zusammensetzung von Triazetylzellulosen entsprechen, mit aromatischen Aminen Produkte von guter Löslichkeit gewinnen kann. Löst man z. B. trockene oder frisch gefällte Azetylzellulosen mit 55—59 Prozent Essigsäuregehalt, die sich nicht oder nur wenig in Azeton lösen, in Anilin und erhitzt eine gewisse Zeit lang auf hohe Temperaturen, so erhält man nach Entfernung des Anilins oder durch Fällen mit geeigneten organischen Lösungsmitteln Azetate, die sich klar in Chloroform, Azeton und Essigester lösen. Erhitzt man weiter, so bleibt die Löslichkeit des Produktes in Azeton zunächst unverändert, die Löslichkeit in Chloroform und Essigester dagegen nimmt konstant ab. Man gelangt durch wiederholte Probenahme und Unterbrechung der Reaktion zu gegebener Zeit zu Azetylzellulosen, die den Essigsäuregehalt von Diazetaten haben und die wertvolle Eigenschaft besitzen, in einem Gemisch von Benzol und Aethylalkohol oder Toluol und Methylalkohol löslich zu sein. Fährt man noch weiter mit dem Erhitzen fort, so erhält man Azetylprodukte, die immer weniger löslich sind in Chloroform, Essigester, einem Benzolalkoholgemisch und in reinem Azeton, die dafür aber anfangen, sich in verdünntem Alkohol oder verdünntem Azeton zu lösen. Mit dem Wachsen der Dauer des Erhitzens kann der Verdünnungsgrad des zur Lösung dienenden Alkohols oder Azetons mehr und mehr zunehmen, so daß schließlich selbst mit viel Wasser aus der verdünnten Lösung nichts mehr ausfällt und man das Azetat aus der verdünnten Lösung durch Salze oder Säuren fällen muß. Ferner wurde beobachtet, daß man bei der Einwirkung aromatischer Amine auf Azetylzellulosen die Dauer des Erhitzens verkürzen kann, ohne die Ergebnisse zu ändern, wenn man den Reaktionslösungen geringe Mengen starker Säuren, z. B. Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder organischer Sulfosäuren usw., oder die betreffenden Aminsalze zusetzt. Unter gewissen Bedingungen genügt bereits die geringe Menge Schwefelsäure, die den Azetaten von der Herstellung her anhaftet. Besonders geeignet für das vorliegende Verfahren ist das Anilin, es kann jedoch auch durch seine Homologen oder Alkylderivate oder Mischungen dieser Körper ersetzt werden. Um eine gleichmäßige Reaktion zu erzielen, darf nicht mit zu dicken Lösungen gearbeitet werden. Die Temperatur, die in jedem Falle ausprobiert werden muß, schwankt im allgemeinen zwischen 90 und 200°. Es werden z. B. 20 Teile Azetylzellulose, die fast unlöslich in Azeton ist, mit 200 Teilen Anilin oder 150 Teilen Anilin und 50 Teilen Dimethylanilin 4—6 Stunden auf etwa 190° erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man durch Fällen mit Alkohol eine Azetylzellulose, die sich leicht in Chloroform, Essigester und Azeton löst. Setzt man 0,2 Teile phosphorsaures Anilin zu, so erhält man dies Ergebnis bereits nach 1½ Stunden. Oder man erhitzt 20 Teile Zelluloseazetat, das wenig löslich in Azeton ist, mit 200 Teilen Anilin ohne Zusatz von Salz auf etwa 190°. Nach ungefähr zweistündigem Erhitzen löst sich das isolierte Produkt in reinem Azeton, Essigester sowie in Chloroform. Erhitzt man länger, etwa 3 Stunden, so erhält man Azetate, die sich klar lösen in reinem Azeton und einem warmen Gemisch von Benzol und Alkohol, während ihre Löslichkeit in Chloroform oder Essigester langsam abnimmt. 4—6stündiges Erhitzen liefert Produkte, die noch weniger löslich sind in Essigester, Chloroform und dem Gemisch von Benzol und Alkohol, die sich dagegen lösen in mehr oder weniger verdünntem Azeton, Methyl- oder Aethylalkohol. S.

Französisches Patent Nr. 445798. D. Florentin. Verfahren zur Darstellung von Zelluloseestern, besonders Zelluloseazetaten. Die Erfindung besteht in der Verwendung von Schwefelsäure als Veresterungsmittel, deren chemische Aktivität durch geeignete Verdünnung herabgesetzt oder geregelt ist. Es wurde gefunden, daß eine Mischung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser sich anders verhält als jede dieser Säuren für sich. Die Schwefelsäure befindet sich gewissermaßen in ihrer Aktivität maskiert, ihr elektrolytischer Dissoziationsgrad in der Mischung hängt von dem Gehalt des Bades an Salpetersäure ab. Es werden z. B. 10 g Zellulose (Hydrozellulose, Oxyzellulose) eingebracht in ein Gemisch aus 30—40 Teilen Essigsäureanhydrid, 40 Teilen Essigsäure und 2 Teilen einer Mischung, die besteht aus 65 g Salpetersäure 40° B und 35 g Schwefelsäure 66° B. Die Lösung der Zellulose in dieser Mischung erfolgt je nach der Temperatur mehr oder weniger schnell. Gegen 45° erhält man nach einigen Stunden eine viskose, transparente Masse, die Azetylierung ist beendet. Man fällt das Azetat aus der Lösung z. B. durch Wasser, Benzin usw. und wäscht gründlich aus. Das Azetat ist löslich in Essigsäure, Ameisensäure, Chloroform und Tetrachloräthan, die mit Alkohol versetzt sind, Dichlorhydrin usw. Durch die üblichen Mittel kann es löslich gemacht werden in Azeton, Methyl- und Aethylazetat. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 52289. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Zelluloseestern. Es wurde gefunden, daß man Ameisensäureester der Zellulose in glatter Weise dadurch erhalten kann, daß man Zellulose mit Ameisensäure in Gegenwart von Sulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure behandelt. Vor den Verfahren, den Ameisensäureester aus Zellulose und Ameisensäure mit Hilfe von Schwefelsäure oder Salzsäure herzustellen, bietet das neue Verfahren den Vorteil, daß es sich in bedeutend kürzerer Zeit ausführen läßt, wodurch die Bildung von Nebenprodukten vermieden wird und man zu farblosen, hochviskosen Lösungen gelangt. Es werden z. B. in ein Gemisch von 100 Teilen 98—100prozentiger Ameisensäure und 10 Teilen Sulfurylchlorid 20 Teile trockene Baumwolle eingetragen. Die Reaktion beginnt sofort, es ist zweckmäßig, sie bei Temperaturen unterhalb 30° vor sich gehen zu lassen. Es bildet sich eine äußerst viskose Lösung von Formylzellulose, aus der die Formylzellulose in geeigneter Weise zur Abscheidung gebracht werden kann. Sie soll zur Darstellung von Films, Fäden usw. dienen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zu der Reaktionsmasse noch Zinkchlorid als Kondensationsmittel hinzuzufügen. Hierdurch ist es

möglich, Ameisensäure von einem geringeren Prozentgehalt, wie z. B. die billigere Säure des Handels, zu verwenden. Die Verwendung von Sulfurylchlorid neben Chlorzink hat gegenüber der von Zinkchlorid allein den Vorteil, daß das Verfahren viel schneller verläuft und man wertvollere Produkte erhält. S.

Belgisches Patent Nr. 252592. W.-A. Beatty in New-York. Zusammensetzungen eines neuen Stoffes und Verfahren zu dessen Herstellung. Die Erfindung betrifft einen neuen künstlichen Gummi aus Azeton, Phenol und Formaldehyd. S.

Belgisches Patent Nr. 252882. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering und A. Loose in Berlin und Berlin-Hermsdorf. Verfahren zur Veränderung der Löslichkeitsbedingungen von Azetylzellulose. Man läßt auf die Azetylzellulosen aromatische Amine in Gegenwart von Salzen einwirken, die sich in den Aminen lösen. S.

Belgisches Patent Nr. 252446. Société anonyme des Combustibles industriels in Paris. Behandlung von Teerölen, Petroleum, Schieferölen, Kreosotölen mit einem Luftstrom unter Druck. Das zu behandelnde Produkt wird in eine Kolonne gebracht, wo es mit einem Luftstrom behandelt wird; die entwickelten Dämpfe werden in eine zweite Kolonne geleitet, die sich auf niedrigerer Temperatur befindet. S.

Ver. St. Amer. P. Nr. 1051165. R. Seifert und F. Todtenhaupt in Radebeul (Chemische Fabrik von Heyden Ak. Ges.). Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern der Zellulose. Es wurde gefunden, daß bei der Azetylierung von Zellulose und ihr nahestehenden Produkten mit Essigsäureanhydrid und Eisessig ein Zusatz von Chloriden der Schwefelsäure vorteilhafter ist als die Mitverwendung von Chloriden der Phosphorsäure. Bei Verwendung von Phosphorsäurechlorid erhält man eine gelatinöse, dunkel gefärbte Substanz, die dann eine gelblichbraune, in Chloroform nur teilweise lösliche Azetylzellulose liefert. Bei Verwendung von Sulfurylchlorid erhält man in kurzer Zeit bei 55—60° eine wasserklare Lösung. Während Schwefelsäure bei und über 50° C. in statu nascendi die Lösung der Azetylzellulose zersetzt und dunkel färbt, und während Phosphoroxychlorid und -pentachlorid bei 55° C. in 7 bis 8 Stunden dunkle, gelatinöse Produkte liefern, gibt Sulfurylchlorid bei 50 bis 80° in 1/2—2 Stunden viel heller gefärbte Lösungen als Schwefelsäure bei Temperaturen unter 50° C. Sulfurylchlorid zersetzt Zellulose und Azidylzellulose nicht so heftig wie Schwefelsäure und Phosphorsäurechlorid, besondere Vorsichtsmaßregeln sind daher nicht erforderlich. Ein anderer Vorteil des Verfahrens ist, daß gute und technisch brauchbare Lösungen von Azetylzellulosen erhalten werden können, wenn man die Hälfte und sogar weniger an Essigsäureanhydrid benutzt gegenüber der Menge, die beim Azetylieren mit Schwefelsäure verwendet wird. Es werden z. B. 10 Gewichtsteile Zellulose in Form von Baumwolle, Holzzellulose oder anderem Zelluloseprodukt zusammen mit 18—20 Teilen Essigsäureanhydrid, etwa 40—80 Teilen Eisessig und 1 Teil Sulfurylchlorid auf 50—80° C. erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Man kann mit Sulfurychlorid auch arbeiten ohne zu erhitzen, wenn man mehr davon anwendet. Die Lösung tritt in einigen Tagen (4—8) ein, ohne daß man die Temperatur besonders steigert. Das Sulfurylchlorid kann ganz oder teilweise ersetzt werden durch andere Chloride der Schwefelsäure, Pyrosulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure oder dergl. Vorteilhaft ist es ferner, die Zellulose nicht in lufttrockenem Zustande zu verwenden, sondern sie zuvor bei etwa 105° C. zu trocknen. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Belgisches Patent Nr. 252421. Perkins Glue Company, Lansdale, Ver. St. Amer. Verfahren zur Herstellung von Leim. Man setzt ein Alkali, erst in kleinen Mengen auf einmal, dann in größerer Menge, zu einem Gemisch von Stärke und Wasser. S.

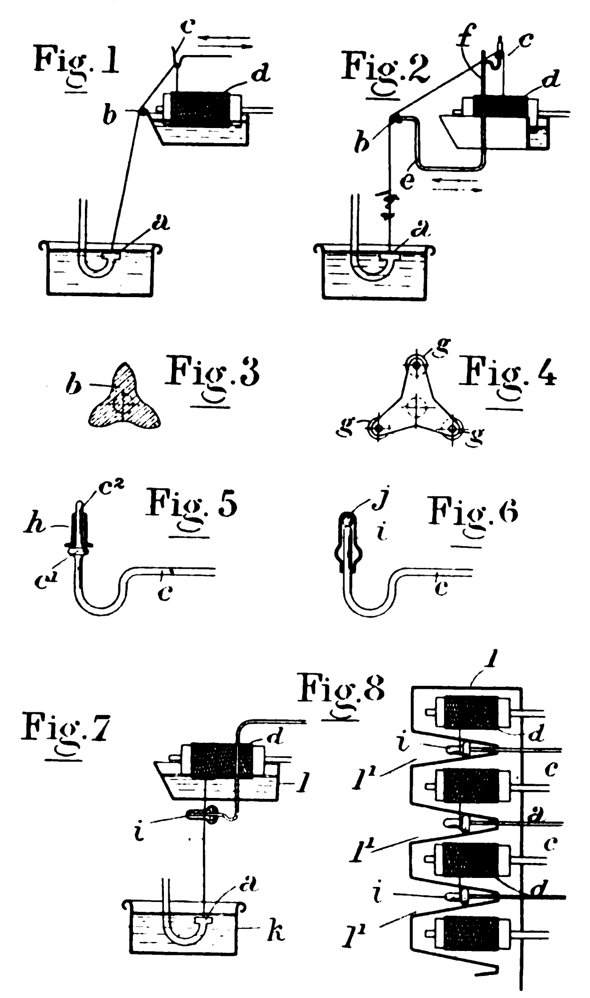
Belgisches Patent Nr. 252422. Perkins Glue Company, Lansdale, Ver. St. Amer. Verfahren zur Herstellung von Leim. Man erhöht die Flüssigkeit der viskosen Lösung durch längeres Rühren. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent Nr. 260812 vom 14. VI. 1912, Zus. z. D. R.-Patent Nr. 258810. Dr. Leopold Sarason in Berlin-Westend. Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden. Es hat sich herausgestellt, daß man die in dem Verfahren des Hauptpatentes (vergl. das entsprechende französische Patent Nr. 448429, Kunststoffe III. Jahrgang, S. 95) verwendeten Lösungen der Alginsäure durch Zusatz von Metallverbindungen verbessern kann, welche, wie beispielsweise die molybdänsauren oder wolframsauren Salze, das Metall im Anion enthalten. So fügt man z. B. 20 pCt des Trockengewichts der Alginsäure molybdänsaures Ammonium zu. Die Masse wird hierdurch viskoser und nach dem Trocknen fester und elastischer, die Verspinnbarkeit wird gesteigert. Natürlich kann man derartige Massen nicht nur verspinnen, sondern auch zu Platten, Films, Ueberzügen, Imprägnierungen und zu Bindemitteln verarbeiten. S.

Französisches Patent Nr. 453569. Fr. Küttner. Verfahren zur Herstellung von Kunstseidefäden aus Viskose. Die Herstellung von Kunstseidefäden aus Viskose durch Fällen mit einem Ammoniumsulfatbade ist bekannt, doch entsprechen die so erhaltenen Fäden nicht den Erfordernissen der Textilindustrie. Die vorliegende Erfindung bezweckt, den aus dem Ammoniumsulfatbade kommenden Fäden die Eigenschaften zu geben, die sie zur Verwendung in der Textilindustrie geeignet machen. Zu diesem Zwecke läßt man die Spulen, auf die die Fäden aufgewickelt sind, in einem zweiten Bade rotieren, welches aus einer wässerigen sauren Salzlösung, besonders Natriumsulfat, besteht. Die Spulen können auch mit dieser Lösung betropft oder bespritzt werden. Man kann als zweites Bad auch eine beliebige anorganische oder organische Säure benutzen.

Französisches Patent Nr. 451913. P. Girard. Spinneinrichtung, mit der man die Elastizität und Plastizität der durch Fällen von Zelluloselösungen erhaltenen Fäden, Fasern oder Films erhöhen kann. Die allgemein übliche Methode zur Erzeugung von glänzenden Fäden, Films usw. aus Zelluloselösungen besteht darin, daß man die Lösungen beim Austreten aus den Spinnöffnungen in einem geeigneten Bade fällt und die erhaltenen Fäden oder Films auf Vorrichtungen aufnimmt, die sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit drehen. Handelt es sich z. B. um Fäden, so gehen diese über eine bestimmte Anzahl von Fadenleitern, die zwischen den Spinnöffnungen und den Spulen angeordnet sind und den Zweck haben, die Fäden zu führen und gleichmäßig auf den Spulen zu verteilen. Bei dieser Arbeitsweise nun wird der Faden gewissen ziehenden Kräften ausgesetzt, die mit der Schnelligkeit des Aufwickelns und der Zahl und Lage der verschiedenen Fadenleiter, die auf seinem Wege angeordnet sind, wachsen. Dieses Ausziehen ist schädlich für die Eigenschaften des Fadens, besonders für seine Elastizität und Plastizität. Die vorliegende Erfindung bezweckt nun, diese Schädigungen auf ein Minimum zu reduzieren, dabei aber die Spinn- und Aufwickelgeschwindigkeiten zu erhöhen, also die Produktion der Maschinen zu vergrößern und ein Produkt von bisher unbekannten Eigenschaften zu liefern. Dies wird erreicht durch Einrichtungen und Mittel, die nachstehend beschrieben sind.



Gewöhnlich gehen die Fäden, die aus den Spinnöffnungen a (Fig. 1) kommen, über einen ersten festen Fadenleiter b, der aus einem Glasstab besteht und von da auf einen Fadenführer c, der sich hin und her bewegt parallel zur Achse der Bobine, auf die der Faden sich aufrollt. Nach der vorliegenden Erfindung wird der Fadenleiter b durch einen Arm e mit der Stange f verbunden, die den Fadenführer trägt, so daß die hin und hergehende Bewegung, die dem Fadenführer c erteilt wird, auch auf den Leiter b übertragen wird; die Entfernung zwischen b und c bleibt immer dieselbe. Meistens besteht der Leiter b aus einem möglichst dünnen Glasstabe, besser noch aus einem Stabe mit dreieckigem Querschnitt (Fig. 3), der, falls es erwünscht ist, mit leichten Rollen aus Ebonit, Glas, Porzellan oder anderem Stoff versehen ist, die sich leicht drehen (Fig. 4). Der Fadenführer c besteht aus einer Spitze aus Metall, Glas oder anderem

Stoff, die eine Verdickung c' trägt, auf welcher Glasröhre h ruht. Sie dreht sich leicht auf dem Teile c² des Führers. Der Faden, der über die Röhre h geht, erteilt ihr eine Drehbewegung, die fast vollständig die Streckkräfte aufhebt, denen der Faden bei den früher benutzten Vorrichtungen ausgesetzt war. Dieser Führer mit drehender Röhre kann in verschiedener Art ausgeführt werden, z. B. wie in Fig. 6 gezeichnet mit einer Kappe i, die sich auf einer Kugel j dreht, die sich am Ende der Spitze c befindet. Beim direkten Spinnen wickeln sich die aus den Spinndüsen austretenden Fäden auf Spulen d auf, der Leiter b dient dann nur zur Führung. Man erhält so eine Einrichtung, die die geringste Spannung gibt, die aber auch die Benützung eines einzigen Bades erfordert. Dabei ist es schwierig, den Gehalt des Bades genau einzuhalten. Dem läßt sich abhelfen durch die Einrichtung, die in Fig. 7 in Schnitt und in Fig. 8 in Aufsicht dargestellt ist. Sie ermöglicht direktes Spinnen mit zwei Bädern, dem unteren Bade k und dem oberen Bade l. Die Fäden, die aus den Düsen a kommen, gehen über die Leiter b und c, die beide dieselbe hin und her gehende Bewegung machen und wickeln sich dann auf Spulen auf, die in ein geeignetes Bad tauchen. Der Trog l ist dann mit geeigneten Aussparungen l' versehen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

Belgisches Patent Nr. 252514. M. Denis in Mons. Spinnarm oder Düsenträger für Maschinen zum Spinnen künstlicher Seide aus Kollodium. Auf den aufeinanderfolgenden Hähnen des Spinnarms sind Spinndüsen abwechselnd in größerer und kleinerer Zahl angeordnet; jede Spinndüse ist abzunehmen und die Stücke, die mehrere Spindüsen tragen, können um eine vertikale Achse gedreht werden (vergl. D. R.-P. Nr. 254801, Kunststoffe 3. Jahrgang, Seite 52). S.

Belgisches Patent Nr. 252594. W. A. Beatty in New-York. Verbindung und Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man verleibt einen Zelluloseester einem Kondensationsprodukt aus einem Keton und einem geeigneten Phenol ein in Gegenwart eines Lösungsmittels und verdampft, bis man eine Masse von geeigneter Konsistenz erhalten hat. S.

Belgisches Patent Nr. 252906. L. Collardon in Hanwell (Engl.). Herstellung von Stoffen mit Zelluloseestern, Kautschuk und anderen Stoffen. Man mischt die Kondensationsprodukte aus einem Phenol oder einem Kresol mit Zelluloseestern oder anderen Zelluloseprodukten und macht das erhaltene Produkt durch Erhitzen unlöslich. S.

Belgisches Patent Nr. 252907. L. Collardon in Hanwell (Engl). Zusammensetzungen mit Kautschuk und deren Herstellung. Man mischt Zellulosexanthat, bevor man es unlöslich macht, oder andere Zelluloseester mit Kautschuk, der viel Harz oder andere Produkte enthält, und mit Schwefel, falls man einen anderen Zelluloseester verwendet hat als das Xanthat, und macht das Produkt durch Hitze unlöslich. S.

Belgisches Patent Nr. 252749. W. E. Reeser, Amsterdam. Verfahren zur Herstellunng elastischer Massen, die die Eigenschaften von Kautschuk besitzen, und neuer Produkte daraus. Man behandelt pflanzliche oder tierische Oele und Fette mit Halogenen, entfernt die halogenierten Hydracide, die sich gebildet haben und erhitzt die Oele oder Fette in Gegenwart von Schwefel. S.

Belgisches Patent Nr. 252531. O. Rohm in Darmstadt. Verfahren zur Herstellung industriell verwendbarer Kautschukersatzmittel. Fester Acroleinester, der durch Polymerisation erhalten ist, wird den bekannten Vulkanisierverfahren unterworfen. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1048616. James A. Wheeler in Somerset (New Jersey). Verfahren zur Herstellung feuersicherer Bretter oder Platten. Man vereinigt einen geeigneten Füllstoff (gebrannten Ton) mit einem löslichen, feuersicheren Bindemittel (Natriumsilikat) und Wasser zu einer plastischen Masse, formt diese und härtet und trocknet sie in einer geheizten Presse. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1054751. James M. Corday in Los Angeles. Baumwachs. Man mischt eine harzhaltige Substanz, Kalk und Baumwollsamenöl. K.

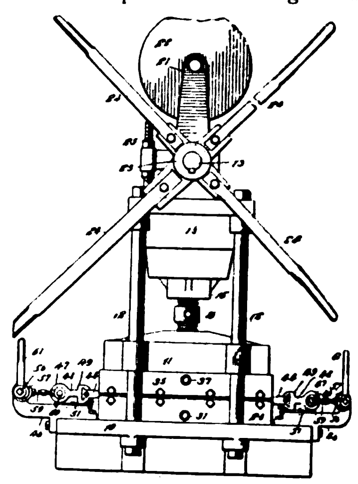
Amerikanisches Patent Nr. 1054933. David J. Ogilvy in Cincinnati (Ohio). Bindemittel zum Herstellen von Kernen (beim Gießen). Gemisch von Harzpech und einem Kernmaterial. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1049005. Charles P. Steinmetz in Schenectady. Verfahren zur Herstellung eines Isoliermaterials. Man mischt gepulverten Talk mit gelatinösem Magnesiumsilikat, schmilzt das Gemisch unter Druck und erhitzt es auf höhere Temperatur. K.

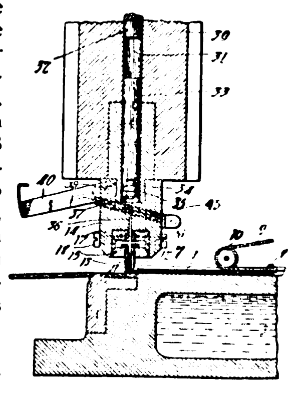
Amerikanisches Patent Nr. 1051953. Christopher Joseph Henly in New York. Verfahren zur Herstellung dünner blattähnlicher Platten. Man befreit Harz seiner weichen, verseifbaren Anteile und formt sodann aus dem Rückstande dünne blattähnliche Platten. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1049658. Jaques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges. Gießtrichter zur Herstellung von Zellulosefilms. Die Vorrichtung besteht aus einem zylindrischen Rohr, das an den Stirnseiten geschlossen, um achsiale Zapfen drehbar gelagert ist und einen nach einer Mantellinie verlaufenden Gießschlitz besitzt. Die Zelluloselösung wird aus diesem Schlitz unter Druck herausgepreßt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1052082. Ernest Miltner in Newark (New Jersey). Vorrichtung zur Herstellung hohler Zelluloidgriffe. Die Vorrichtung besteht aus einer Presse mit der festen Platte 28 und der beweglichen Platte 35, welche beide mit Kanälen zur Heizung mittels Dampf oder Kühlung durch Wasser versehen sind und zwischen sich zweiteilige mit einer großen Anzahl parallel nebeneinanderliegender Gravierungen ausgerüstete Formen aufnehmen. Vor jeder Formöffnung ist eine Düse 44 angeordnet, alle Düsen jeder Pressenseite sind zu einem Körper vereinigt, der an einer Führung 51 verschoben werden kann, indem ein Exzenter 57 mittels des Griffes 61 gedreht wird. Zur Herstellung der Griffe werden vorgeformte an einem Ende verschlossene Zelluloidröhren in die Formen eingelegt und diese durch Anziehen der Presse geschlossen. Nunmehr läßt man durch die Rohre 37 und 31 Dampf in die Platten 35 und 28, so daß das Zelluloid erweicht, führt hierauf die Düsen 44 in die offenen Enden der Hohlkörper ein und bläst durch die Düsen Druckluft in die Hohlkörper. Haben diese die gewünschte Form erhalten, dann sperrt man die Druckluft ab und läßt an Stelle des Dampfes in die Preßplatten kaltes Wasser einfließen, bis das Zelluloid erstarrt ist und die fertigen Gegenstände aus den Formen entnommen werden können. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1050436. Thomas A. Edison in Llewellyn Park (New Jersey). Maschine zum Schneiden von Hartkautschukstreifen. Die in Streifen zu zerschneidende Hartkautschukplatte 1 befindet sich auf einem Tisch 2, dessen Hohlraum 3 mit Dampf gefüllt wird. Eine auf dem Tisch geführte Leiste 8, die unter der Wirkung eines am Seil 9 angreifenden Gewichtes steht, schiebt die Platte 1 beständig gegen einen Anschlag 11. Das Zerschneiden der Platte erfolgt durch zwei Messer 12, 13, die in einem Block 15 befestigt sind, der mit dem Kopf 14 des auf und ab beweglichen Gleitstückes 30 verbunden ist. Während das Messer 12 einen geraden Schnitt ausführt, schneidet Messer 13 nur in bestimmten Entfernungen voneinanderliegende Ausschnitte aus, so daß vorspringende Rippen entstehen, welche auf der Platte 1 längslaufenden entsprechen. Der geschnittene Streifen bleibt beim Aufwärtsgang der Messer 12, 13 zwischen diesen sitzen, bis ein zwischen beiden beweglicher Ausstoßer den Streifen heraustreibt. Dies erfolgt, sobald einige am Ausstoßer vorgesehene Stifte 36 mit ihren Köpfen 37 gegen einen Balken 35 treffen, der in dem zentralen Kolben 33 befestigt ist, welcher bei der Aufwärtsbewegung des Kopfes 14 gegen einen festen Anschlagkolben 32 stößt. Während dieser Bewegung des Kopfes 14 wird ein Arm 40, der um Zapfen 39 drehbar gelagert ist und unter der Wirkung einer Feder 45 steht, unter die Messer 12, 13 geschwungen, indem ein Ansatz am Arm 40 an einem festen Kurvenstück geführt wird. Der geschnittene Streifen fällt demgemäß auf eine am Arm sitzende Schale und wird sodann an einen seitlichen Behälter abgegeben. H.



Wirtschaftliche Rundschau.

Kunstseideindustrie. Dem kürzlich erschienenen Jahresberichte der Handelskammer zu Barmen 1912 entnehmen wir folgende Darstellung:

Von der Ungunst der Mode der Barmer Besatzbranche wurde auch der Verbrauch an Kunstseide im Kammerbezirk stark in Mitleidenschaft gezogen, der schon vom letzten Jahre, im Vergleich zu den Vorjahren, niedrig übernommen worden war und im Laufe des Jahres noch mehr herabsank. Es besteht auch gegenwärtig keine Aussicht für eine Besserung. Der Verbrauch an Kunstseide, der bis vor wenigen Jahren seinen Hauptstützpunkt im Wuppertal, besonders in Barmen hatte, hat sich in den letzten Jahren völlig verschoben. Er ist aber im allgemeinen nicht nur nicht zurückgegangen, sondern, wie die steten Vergrößerungen der Kunstseidenfabriken beweisen, noch gestiegen. Während die Besatzbranche, die das neue Material vor zirka 20 Jahren einführte und es binnen wenigen Jahren allgemein anwandte, auch den Verbrauch zu großer Höhe brachte, lange fast



alleiniger Konsument der Kunstseide war, haben sich jetzt andere Zweige der Textilindustrie, wie die Strickereiindustrie im sächsischen Erzgebirge, Krawattenstoffweberei und in letzter Zeit auch die Futterstoff- und Plüschweberei derselben bemächtigt und den Verbrauch nicht nur auf alter Höhe erhalten, sondern noch stetig gehoben. Durch diese Verbrauchsverschiebung ist auch eine Verschiebung im Kunstseidenhandel eingetreten. Derselbe hat lange Zeit seinen Mittelpunkt im Wuppertal und wenn auch heute noch ein großer Teil der auswärts verarbeiteten Kunstseide ihren Weg über Barmen nimmt, so ist doch eine erhebliche Abnahme in dieser Beziehung festzustellen. Infolge Verständigung einer Anzahl in- und ausländischer Kunstseidenfabriken über den Vertrieb ihrer Produkte ist den Exporteuren der Handel in Kunstseide nach den meisten Verbrauchsländern wesentlich eingeschränkt worden. Diese Verständigung wie auch die erhöhte Verwendung in anderen Zweigen der Textilindustrie hat aber für das Kunstseidengeschäft den Vorzug der Stetigkeit in den Preisen. Trotz des außerordentlich geringen Konsums im hiesigen Bezirke war das Angebot nicht besonders stark und die Preise nicht unter denen des Vorjahres; sie zeigten vielmehr zeitweise geringe Erhöhung. In dem Kampfe der verschiedenen Kunstseiden scheint in Deutschland die aus Nitrozellulose hergestellte Seide endgültig zu unterliegen. Die hohen Herstellungskosten dieses Fabrikates in Deutschland vermögen den Wettbewerb gegen die unter viel günstigeren Bedingungen (billigere Spirituspreise, niedrigere Arbeitslöhne und soziale Lasten) arbeitenden belgischen Fabriken nicht aufrecht erhalten. In dem von den Kunstseidenfabriken hergestellten Roßhaarersatz, Meteor und Sirius, für Hutlitzen und Hutfurnituren war das Geschäft im letzten Jahr auch erheblich geringer als in den Vorjahren und scheint auch in dieser Saison nicht viel besser zu werden, während ein von den genannten Fabriken hergestelltes Bändchen als Ersatz für Tussahbastband gute Aufnahme gefunden hat, so daß die allerdings begrenzte Produktion in diesem Artikel für die nächsten Monate ausverkauft ist. Für das Jahr 1913 sind einstweilen die Aussichten für Kunstseide, soweit der hiesige Bezirk in Betracht kommt, gering. Aber bei dem schnellen Wechsel der Mode kann erfahrungsgemäß schnell eine Aenderung eintreten, so daß bestimmte Voraussagen für 1913 nicht gemacht werden können. W.

Die **französische Kunstseiden-Industrie** befindet sich hauptsächlich in Lyon und seiner Umgegend. Die verschiedenen Sorten werden z. B. zu folgenden Preisen verkauft:

Viskose-Seide: Mark 5,25 bis 5,50 per Pfund,
Kupferammoniak-Seide ist etwas teurer,
Chardonnet-Seide: Mark 5,80 bis 6,30.

Ein großer Uebelstand der Kunstseidegewebe ist noch immer deren Beeinflussung durch Feuchtigkeit, was ihrer Verbreitung doch hinderlich ist. Die Ausfuhr Frankreichs an Kunstseide ist in beständiger Zunahme begriffen; sie betrug:

1909: kg 78500, 1910: kg 161700, 1911: kg 179200.

Insbesondere wird in Deutschland viel Kunstseide verwoben und viel Material aus Frankreich eingeführt.

Amtliche Zolltarifauskünfte und -Entscheidungen in Deutschland. (Fortsetzung.)

Tarifnummer 670. Zellstoffstreifen. Zollsatz 15 Mk. für einen Doppelzentner. Einmal gefaltete, 1,5 cm breite Streifen aus farbigem (in der Masse gefärbtem) Papier, in Kops aufgemacht. Die Ware soll als Einschlag für gewebeartige Erzeugnisse aus Papier Verwendung finden. Sie ist nach der Tarifnummer 670 mit 15 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Papier- und Pappwaren" Ziffer 8a 3 und Stichwort „Papier". Allgemeine Anmerkung. Herstellungsländer sind die Vereinigten Staaten von Amerika, Kanada, England, Schweden und Norwegen.

Tarifnummer 651. Kunstholz (eine Art Strohpappe). Zollsatz 4 Mk., vertragsmäßig 1,50 Mk. für einen Doppelzentner. Die von dem Fragesteller Kunstholz genannte Ware besteht aus ziemlich harten, glatten, schmutziggelbbraunen, ungemusterten, nicht ausgestanzten Platten. Nach der durch den vereidigten Handelschemiker vorgenommenen Untersuchung enthält sie: 6,1 Prozent Feuchtigkeit, 12,9 Prozent Mineralstoffe (Asche), 37,1 Prozent Harz, 43,9 Prozent Strohfaserstoff. Die Mineralstoffe sind reich an Silikaten (Kieselsäure 5,3 Prozent), die jedoch nicht zugesetzt sind, sondern von dem Rohstoff herrühren. Der Bindestoff ist Harz. Außer Kieselsäure wurden noch bestimmt, neben etwas Eisenoxyd und Tonerde, 2,5 Prozent Kalk und 2 Prozent Magnesia. Die Ware ist wahrscheinlich in der Weise hergestellt, daß der mit geringen Mengen Mineralstoffen versetzte Ganzstoff zunächst in Pappenform gebracht ist. Darauf sind mehrere Papplagen — bei der vorliegenden Probe sechs — mit aufgelöstem Harz stark getränkt und alsdann stark zusammengepreßt worden. Hiernach stellt sich die Ware als eine Art Strohpappe dar. Sie ist daher als solche zu behandeln und nach der Tarifnummer 651 mit 4 Mk., vertragsmäßig 1,50 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pappen" Ziffer 2. Durch Pressen gemusterte dergleichen Waren unterliegen nach der Tarifnummer 652 dem Zolle von 10 Mk. für einen Doppelzentner. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pappen" Ziffer 4. Verwendungszweck: Wand- und Deckentäfelung, Herstellung von Furnieren und Automobilrahmen. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 343. Bright Pine Varnish (Holzteeröl). Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Eine braune, klare, ölige, nach Harzgeist (Pinolin) und Harzöl riechende Flüssigkeit mit dem spezifischen Gewichte von 0,966 bei 15° C., 0,07 Prozent Asche, 87,0 Säurezahl und 94,5 Verseifungszahl. Kreosot oder Kresole waren nicht nachweisbar. Aether oder Weingeist wurden nicht vorgefunden. Die chemische Untersuchung ergab: ungefähr 33 Prozent unverseifbares, mit Wasserdampf flüchtiges Oel (Pinolin, Siedepunkt 140 bis 230° C.), 18 Prozent unverseifbares, nicht flüchtiges Harzöl ohne Mineralöl, 49 Prozent verseifbare organische Säuren, vorwiegend Harzsäuren (mittleres Molekulargewicht 337,3). Auf der Glasplatte trocknete die Probe bei Zimmerwärme in 20 Stunden lackartig fest und gab einen durchsichtigen Ueberzug. Der hohe Gehalt an Harzsäure oder Harz läßt auf einen Harzzusatz schließen. Hiernach handelt es sich um eine Auflösung von Harz in Harzgeist (Pinolin) und Harzöl. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lacke" Ziffer 1. Verwendungszweck: Herstellung von Schiffsbodenfarben und Schiffsfarben aller Art. Herstellungsländer sind England und Schweden. Nach einem im Jahre 1898 von einem Handelschemiker ausgestellten Atteste soll die als Bright Pine Varnish bezeichnete Ware frei von Mineralöl und Harz sein und keinen Asphaltlack darstellen. Unter Vorlegung dieses Attestes ist wiederholt die zollfreie Ablassung der Ware beantragt und erreicht worden.

Tarifnummer 505. Wasserdichte Gewebe. Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die als wasserdichtes Gewebe bezeichnete Ware besteht aus einem auf beiden Seiten mit grüner Oelfarbe überstrichenen, nicht grobfädigen weichen Baumwollengewebe, das als Pack- und Vorhangstoff verwendet werden soll. Das Gewebe ist gemäß Anmerkung zu 7b zu dem Stichwort „Gewebe" des Warenverzeichnisses untersucht und als wasserdicht befunden. Es ist deshalb, da es sowohl als Pack- wie Vorhangstoff verwendet werden soll, als anderes als grobes, durch Ueberstreichen mit Oelfirnis wasserdicht gemachtes Gewebe zu verzollen. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 580. Wasserdichte Gewebe. Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht in zwei Lagen eines dichten Baumwollengewebes, die durch eine Zwischenlage einer hellgrauen, schwach nach Kautschuk riechenden Masse verbunden und mit dieser Masse durchtränkt sind. Nach der von der Kgl. Bayer. Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern vorgenommenen chemischen Untersuchung ist die zum Verbinden und Verkleben der beiden Gewebelagen verwendete Masse in der Hauptsache aus Schwefelzink, Baryumsulfat und Schwefel zusammengesetzt und enthält außerdem Kautschuk, Oelfirnis und Faktis. Harz oder Wachs konnte nicht nachgewiesen werden. Wegen der Verwendung von Kautschuk, ist die Ware als durch Zwischenlagen aus Kautschuk verbundenes Gewebe aus Baumwollengespinst zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 12 Absatz 2. Verwendungszweck: Herstellung von Wagendecken. Herstellungsland ist England.

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Preisausschreibung zur Erlangung eines dauerhaften billigen Bereifungsmaterials für Motorlastwagen. (Genehmigt mit dem Erlaß, Abt. 12, Nr. 3834 von 1913.) Art. 1. Das k. u. k. Kriegsministerium in Wien setzt einen Preis im Betrage von K 50000 aus, welcher jenem Bewerber zufällt, der unter Einhaltung der nachfolgenden Bestimmungen eine elastische Radbereifung für Motorlastwagen liefert. Art. 2. Der Wettbewerb ist für jedermann offen. Art. 3. Das zur Prämiierung gelangende Reifenmaterial muß bei dem Vollgummi ähnlichen spezifischen Eigenschaften, wie Elastizität und Adhäsion, geeignet sein, a) durch wesentlich größere Haltbarkeit, oder b) bei gleicher Haltbarkeit durch wesentlich geringere Gestehungskosten, die Vollgummibereifung zu ersetzen und hierdurch den Motorlastwagenbetrieb zu verbilligen. Sein Gewicht soll jenes des Vollgummis nicht überschreiten. Art. 4. Die Bewerber haben ihre im verjüngten Maße oder in natürlicher Größe gehaltenen Modelle des Fabrikates nebst einer Zeichnung und Beschreibung bis längstens 1. Oktober 1913 bei der k. u. k. Automobilversuchsabteilung in Wien, VI., Gumpendorferstraße 1 einzureichen. Art. 5. Nach Prüfung der eingesandten Modelle bestimmt das Kriegsministerium jene, welche zur Erprobung gelangen und fordert im Wege der Automobilversuchsabteilung die in Betracht kommenden Bewerber zur Beistellung von vier Probereifen auf. Je zwei der Probereifen haben gleich dimensioniert zu sein und sollen rücksichtlich des äußeren Durchmessers dem im Art. 6 angeführten Maße möglichst entsprechen. Für die Probereifen, welche der Bewerber binnen acht Wochen nach erhaltener Aufforderung an die Automobilversuchsabteilung abzuliefern hat, wird von der Heeresverwaltung der Betrag von K 1500 vergütet werden. Dieser Preis versteht sich loko Wien, fertig montiert auf einem von der Automobilversuchsabteilung beigestellten Motorlastwagen. Art. 6. Die Erprobung der Reifen wird komparativ mit Vollgummireifen bester Qualität mit den Profilen von 830 × 90 × 70 und 950 × 150 × 90 durchgeführt und zwar innerhalb eines Jahres. Art. 7. Die Preiszuerkennung erfolgt spätestens 15 Monate nach Ablieferung der Probereifen auf Grund des Ergebnisses der vorstehenden Erprobung. Der Preis fällt jenem Bewerber zu, dessen Fabrikat den unter Art. 3 gestellten Bedingungen am besten entspricht und sich zur Verwendung bei Militärlastautomobilen eignet. Die Beurteilung dieser Umstände behält sich ausschließlich das Kriegsministerium vor. Sollte die Erprobung nach dem



Ermessen des Kriegsministeriums zu einem nichtbefriedigenden Ergebnisse führen, so werden die Beisteller der Probereifen hievon innerhalb der vorangeführten Zeit verständigt werden. Zur Rückstellung der Probereifen ist die Heeresverwaltung in keinem Falle verpflichtet. Art. 8. Die Heeresverwaltung erlangt durch die Auszahlung des Preises für zehn Jahre das Recht, das prämiierte Fabrikat für ihre Zwecke selbst zu erzeugen oder für die erwähnten Zwecke durch andere erzeugen zu lassen. Zu diesem Behufe hat der in Aussicht genommene Bewerber der Heeresverwaltung vor der Preiszuerkennung die Materialzusammensetzung und das Herstellungsverfahren der Reifen vollinhaltlich und richtig bekanntzugeben. Die Heeresverwaltung garantiert anderseits die Ausnutzung dieses Rechtes nur für die eigenen Zwecke. Gegebenenfalls wird die Heeresverwaltung mit dem Preiswerber wegen Lieferung der Reifen durch ihn selbst ein Uebereinkommen treffen. Die Preisauszahlung erfolgt gegen eine den gesetzlichen Erfordernissen entsprechende Empfangsbestätigung des Erwerbers vom Kriegsministerium sofort nach der Preiszuerkennung. Art. 9. Die Bewerber verpflichten sich, in Angelegenheit dieser Ausschreibung und Preiszuerkennung den Gerichtsweg nicht zu betreten, sondern sich der Entscheidung des k. u. k. Kriegsministeriums vorbehaltlos zu unterwerfen. W.

Gesichtspunkte für die Aufbewahrung von Salpetersäure in gewerblichen Betrieben. Die Gefahren, welche beim Verschütten von Salpetersäure — sei es beim Ausfüllen oder infolge Beschädigung der Ballons — durch die sich entwickelnden Dämpfe für die Arbeiter bestehen, sind bekannt. Sie haben seiner Zeit bereits dahin geführt, daß die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie „Besondere Unfallverhütungsvorschriften zum Schutze gegen die Wirkung salpetriger (nitroser) Gase" und im Zusammenhang damit speziell für den Verkehr mit Salpetersäure erlassen hat. Die Gewerbeaufsichtsbeamten sind durch einen Erlaß des Herrn Ministers für Handel und Gewerbe vom 8. Januar 1900 angewiesen, bei der Neukonzessionierung chemischer Fabriken oder Anlagen, in denen Salpetersäure in größeren Mengen zur Verwendung gelangt, darauf zu achten, daß sie den berufsgenossenschaftlichen Vorschriften entsprechen. Immerhin bestehen viele Anlagen, die weder der Aufsicht der Berufsgenossenschaft für die chemische Industrie unterliegen, noch konzessionspflichtig sind oder auf welche die obigen Vorschriften ohne weiteres Anwendung finden könnten. In besonderem Maße ist dieses in Berlin der Fall, wo namentlich in den zahlreichen Brennen die Salpetersäure Anwendung findet. Dieser Umstand hat zur Aufstellung besonderer Gesichtspunkte für die Lagerung dieser Säure geführt, welche eine gleichmäßige Bekämpfung der Unfallgefahr sichern. In denselben wird zunächst bestimmt, daß die Lagerung, wenn irgend angängig, zu ebener Erde zu erfolgen hat. In größeren Betrieben, die einen geschlossenen Lagerplatz herrichten können, sollen die Ballons oder Flaschen im Freien oder unter leichter Bedachung mit Umwehrung aufbewahrt werden. Ferner wird verlangt, daß die Gefäße gruppenweise so aufgestellt werden, daß jedes einzelne leicht zugänglich ist und daß zwischen den Gruppen Rinnen oder Gräben verbleiben, durch welche etwa auslaufende Säure aufgenommen und einer mit Wasser gefüllten Grube zugeführt wird. In kleineren Betrieben, die über einen verkehrsfreien Platz nicht verfügen, soll ein verschlossener, gut entlüfteter Raum als Lagerraum eingerichtet werden, dessen Fenster von außen zu öffnen sein müssen. Sonnenstrahlen und sonstige Wärmeeinwirkungen sind in geeigneter Weise wirkungslos zu machen. Der Fußboden der geschlossenen Lagerräume muß aus Fliesen, Steinplatten, Asphalt oder ähnlichen säurefesten und wasserundurchlässigen Materialien (nicht Zement!) bestehen und mit Gefälle nach einer Sammelgrube oder Rinne verlegt sein, in welcher die abfließende Säure leicht mit Wasser verdünnt und nötigenfalls auch neutralisiert werden kann. Ferner wird verlangt, daß ein oder mehrere Wasserzapfhähne zur schleunigen Verdünnung auslaufender Säure in unmittelbarer Nähe des Lagers vorhanden und bei geschlossenen Lagerräumen von außen zu öffnen sein müssen. Bezüglich der Lager- und Transportgefäße wird die Anforderung gestellt, daß größere Gefäße (Ballons) nur so weit gefüllt werden dürfen, daß noch ein Luftraum von etwa zwei Litern unter dem Stöpsel frei bleibt. Die Verschlüsse der Gefäße sollen ferner gleich nach der Ankunft vom Transport und stets bei warmer Witterung gelüftet werden. Das Verpackungsmaterial muß nach den Grundsätzen entfernt oder durch Imprägnieren flammensicher oder säurefest gemacht werden. Zum Entleeren der Ballons dürfen nur zuverlässige Kippvorrichtungen oder Abfüllapparate aus Gummi und nicht einfache Heber benutzt werden. Kleinere Mengen sollen ferner tunlichst in Tongefäßen von höchstens 15 l Inhalt bezogen werden, mindestens sind aber zum Transport vom Lager zur Betriebsstätte und im Betriebe selbst nur derartige Gefäße zu verwenden. Im übrigen wird noch verlangt, daß an den Türen der Lagerräume und den Umwehrungen der Lagerplätze Aufschriften oder Warnungstafeln angebracht werden, die in deutlicher Schrift vor dem Betreten des Lagers und dem Einatmen der Säuredämpfe warnen. Auch wird verboten, in der Nähe der Salpetersäurelager Holz, Kohlen, Papier, Lumpen und sonstige leicht brennbare Materialien aufzubewahren. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß im Lager etwa entstehende Brände nur mit Wasser, nicht durch Aufwerfen von Erde, Lehm, Sägemehl und ähnlichen organischen Stoffen zu löschen versucht werden dürfen. Im Anschluß hieran soll noch bemerkt werden, daß in Cöln ein von dem Gewerbeinspektor zu Cöln-Süd entworfenes Merkblatt in Gebrauch ist, das für die Arbeiter bestimmt ist, welche in Anlagen beschäftigt werden, in denen Salpetersäure Verwendung findet. Dasselbe ist wohl als Aushang in den in Frage kommenden Arbeitsräumen, vielleicht auch zur Verteilung an die betreffenden Arbeiter gedacht. Er faßt in kurzen Worten die Gefahren der Salpetersäure und die Maßnahmen zur Verhütung derselben zusammen. Wenngleich befürchtet werden kann, daß es infolge der Kürze von den Arbeitern nicht immer richtig verstanden wird und dadurch seinen Zweck verfehlen kann, in manchen Punkten auch schärfer sein und in seinen Forderungen weiter gehen könnte, so soll es doch hierunter wiedergegeben werden, zumal es ja jeder gewünschten Aenderung unterworfen werden kann. Es lautet:

Vorsicht Salpetersäure!

Gefahr: Vergiftung durch rotbraune Dämpfe, die beim Verarbeiten der Säure und ihrer Mischung und beim Verschütten der Säure auf Metalle, Holz, Sägespäne, Stroh, Erde usw (auch bei Zugabe von wenig Wasser) entstehen. Uebelkeit, Halsschmerzen, Brustschmerzen, Atemnot, Beklemmung, oft erst stundenlang nach dem Einatmen. Häufig Tod sofort oder erst nach Wochen. Feuersgefahr: Bei der Berührung der Säure mit brennbaren Stoffen. Beförderung der Säurebehälter nur durch erfahrene gewissenhafte Arbeiter, nicht durch Lehrlinge. Aufbewahrung: Vor Sonne und Erwärmung geschützt, am besten zu ebener Erde auf säurefestem, wasserundurchlässigem Fußboden aus Fliesen, Steinplatten, Asphalt usw. nicht Holz oder Zement. Möglichst kleiner Vorrat. Kippvorrichtungen oder Abfüllvorrichtungen. Näheres bei der Gewerbeinspektion. Verwendung: Einatmen der Dämpfe vermeiden. Gute Dunstabzüge über den Bleigefäßen. Näheres bei der Gewerbeinspektion. Zerbrechen der Gefäße: Verschütten der Säure: Am verkehrtesten Aufstreuen von Sägespänen, Sägemehl, Asche, unreiner Erde usw. Am besten Verdünnung und Fortspülen mit viel Wasser (auch wohl Aufstreuen von reinem, ausgeglühten Sand, der dann in später zu neutralisierendes Wasser gegossen wird). Alle Fenster öffnen und den Raum möglichst bald verlassen. Arzt aufsuchen: Sobald giftige Dämpfe eingeatmet sind oder Beschwerden auftreten Lungen- und Herzkranke sind besonders gefährdet und sollen die Beschäftigung mit Salpetersäure überhaupt vermeiden. Deshalb ärztliche Untersuchung vor Beginn der Beschäftigung.

Personalnotizen.

Kommerzienrat **Franz Kirrmeier** †. Der Inhaber der Celluloid-Fabrik Speyer, Kirrmeyer & Scherer in Speyer, Kommerzienrat F. Kirrmeier, ist am 18. Juni im 61. Lebensjahre gestorben. Der Verblichene war als Kaufmann zuerst in seiner Vaterstadt, hierauf in der Schweiz und im Elsaß tätig, beteiligte sich in Speyer dann an keramischen Unternehmungen (Ziegelwerke, Zementplattenfabrik, Kunststeinwerk), bezw. begründete solche. Im Jahre 1897 begründete er die Rohcelluloidfabrik, ein Unternehmen, das anfangs 50, heute 500 Arbeiter beschäftigt; der Mitbegründer Carl W. Scherer schied im Jahre 1907 aus dem Unternehmen aus. Mit unermüdlicher Schaffenskraft, weitschauendem Blick und eiserner Energie hat Kirrmeier das anfangs kleine Unternehmen zu großer Blüte gebracht. Die Fabrikation wurde in jeder Weise vervollkommnet, so daß die Firma heute Rohcelluloid in Platten, Röhren und Stäben in jeder Färbung, Stärke und Form in anerkannter Qualität auf den Markt bringt. Auch die Fabrikation der Imitationen der verschiedenen Stoffe und Materialien zu Gebrauchsgegenständen hat einen großen Aufschwung genommen. — Der Verstorbene war auch in anderen industriellen Unternehmungen sowie wirtschaftlichen Korporationen erfolgreich tätig und als Industrieller hochgeschätzt. Als Mensch war Kirrmeier wegen seines humanen, hilfsbereiten Charakters überall beliebt. — Die Leitung des Unternehmens liegt nunmehr in den Händen der Schwiegersöhne Dr. Joseph Ertel und Fritz Ecarius.



Kommerzienrat Kirrmeier.

Dr. Fritz Frank, Mitinhaber des bekannten Chemischen Laboratoriums für Handel und Industrie in Berlin W. 35 erhielt von der Jagor-Stiftung einen Forschungsbeitrag von Mk. 3000, — zur Weiterführung einer Arbeit über die Zusammensetzung und Bedeutung der Eiweißsubstanzen in der Kautschukmilch und im Kautschuk.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

22g. H. 54029. Verfahren zur Herstellung von Prägefolien aus Harzen. — James Hamilton, New York. — 22. IV. 11.

23b. T. 13287. Verfahren zur Behandlung von Petroleum zwecks Umwandlung in Produkte anderer Art. Auguste Testelin u. Georges Renard, Brüssel. — 10. VIII. 08.

39b. O. 7891. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen aus Isopren, seinen Homologen und Analogen. Dr. Iwan Ostromisslensky u. Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr", Moskau. — 9. I. 12.

80b. W. 38954. Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Kunstholz durch Pressen einer aus einem Füllstoff, einer geringen Menge eines feuerfesten Bindemittels und Wasser bestehenden plastischen Masse. James Aug. Wheeler, Somerset, V. St. A. — 24. I. 12.

12o. K. 50333. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Zelluloseazetaten. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 1. 2. 12.

22i. M. 47982. Binde- und Klebmittel von Lederteilen bei der Herstellung von Schuhwerk aller Art. August Matthes, Erfurt. — 28. V. 12.

12o. O. 7592. Verfahren zur Herstellung von Isopren und seinen Homologen aus Dipenten, seinen Isomeren und Homologen. Dr. Iwan Ostromisslensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr", Moskau. — 9. I. 12.

22h. C. 22897. Verfahren zur Herstellung von Azetylzelluloselösungen. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. — 10. II. 13.

25b. K. 52848. Flechtmaschine zur Erzeugung von Isolierschläuchen. Fa. Wilhelm Körtin, Barmen. — 12. X. 12.

12o. G. 37045. Verfahren zur Herstellung von Isopren. Cour Groß, Christiana. — 5. VII. 12.

Versagungen:

39b. O. 6712. Verfahren zur Plastizierung von Kautschuk. — 9. IV. 12.

39b. F. 20935. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. — 11. VII. 10.

39b. P. 20936. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse; Zus. z. Anm. P. 20933. — 11. 7. 10.

Erteilungen:

8a. 262691. Handimprägniervorrichtung zum Wasserdichtmachen von Geweben und anderen textilen Flächengebilden mit heißflüssigen Appreturmitteln. Fa. M. Rothenbücher, Berlin-Weißensee. — 5. V. 12.

8k. 262552. Verfahren zur Herstellung eines Imprägnierungsmittels mit Hilfe von Viskose und Kautschuk. — Fa. C. Pose, Berlin. — 12. I. 12.

39b. 262563. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. — C. F. Boehringer & Soehne, Mannheim-Waldhof. — 29. V. 12.

39b. 262707. Verfahren zur Herstellung eines Produkts mit den Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks. — Dr. Otto Röhm, Darmstadt. — 31. I. 12.

39b. 262708. Verfahren zum Vulkanisieren von Gegenständen aus Kautschuk o. dgl. — Dr. Gustav Bernstein, Wilna, Rußland. — 27. VII. 12.

39b. 262709. Verfahren zur Herstellung einer auf Kunstleder, Kunstgummi, Dichtungsmaterial u. dgl. verarbeitbaren plastischen Masse. — John Stuart Campbell, London. — 2. III. 12.

12o. 262868. Verfahren zur Herstellung von Zellulosexanthogenat. — Dr. Leo Lilienfeld, Wien. — 25. I. 11.

12o. 262884. Verfahren zur Darstellung von Erythren; Zus. z. Pat. 241895. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln u. Elberfeld. — 26. VII. 12.

Gebrauchsmuster.

39a. 559226. Zelluloidschneidemaschine mit schräger Messerschlittenführung. — Alfred Buschhüter, Krefeld. — 7. VI. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien) Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. August 1913	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	3. Jahrgang Nr. 15

Kammfabrikation.

Von Gerhard Hübener.

Als Rohstoffe für die Herstellung der verschiedenen Kammsorten können sowohl Naturprodukte wie Horn, Schildpatt, Elfenbein etc. als auch Kunstprodukte wie Hartgummi, Zelluloid und Galalith dienen. Für erstere ist die Herstellung der Kämme im Vergleich zu den Kunstprodukten verhältnismäßig ungünstig, da man bei letzteren das Rohmaterial ganz nach Wunsch und Bedarf in Stärke, Länge, Breite etc. herstellen kann, während man sich bei den Naturprodukten den gegebenen Verhältnissen anpassen muß. Es sind demnach ihre Verarbeitungsmöglichkeiten bedeutend beschränkter als bei den Kunstprodukten; auch können wir bei ihnen, wenn wir sie noch so vorteilhaft zuschneiden, mehr oder weniger großen Abfall nie vermeiden. Von den Kunstprodukten kommt Galalith für die Kammfabrikation weniger in Frage, da es sich für diesen Artikel wegen seiner Härte und Sprödigkeit, und auch weil es sich nicht gut bearbeiten läßt, wenig eignet; es werden zwar teilweise auch Kämme aus diesem Material angefertigt, doch ist ein bedeutender Handelsartikel aus ihnen nicht hervorgegangen. Es werden daher bei der Kammfabrikation allen anderen Rohstoffen gegenüber die Kunstprodukte Hartgummi und Zelluloid das Feld behaupten. Tatsächlich hat denn auch die Fabrikation der Kämme einen ungeheuren Aufschwung zu verzeichnen, seitdem ihr im Hartgummi und später im Zelluloid Materialien geboten wurden, die eine ungemeine Vervollkommnung dieses wichtigen Gebrauchs- und Luxusartikels gestatteten. Die Fabrikation der Zelluloidkämme ist im Verhältnis zur Herstellung von Kämmen aus Hartgummi insofern einfacher, als man die Zelluloidplatten direkt in der gewünschten Stärke von einem Block herunterschneiden kann, während man beim Hartgummi das Material erst durch langwierige Prozesse wie Mischen, Kalandrieren, Pressen etc. anfertigen muß, wofür größere Maschinen erforderlich sind, sogar eine Zinngießerei und ein Zinnwalzwerk sind hierfür unentbehrlich.

Die Erkenntnis der Wichtigkeit der Zinnfolie für die Hartgummiwarenfabrikation verdanken wir dem erst vor noch nicht langer Zeit in Dresden als Senior der Kautschukwarenfabrikation verstorbenen Konsul L. Otto P. Meyer. Die Zinnfolie dient zur Aufnahme der plastischen Hartgummimischung und zu ihrer Umkleidung bei der Vulkanisation. Da die Zinnfolie jeweilig nur einmal verwendet werden kann und ihr Konsum ein verhältnismäßig großer ist, so ist die Selbstherstellung bedeutend sparsamer, obgleich sie auch von den Werken gebrauchsfertig bezogen werden kann.



Fig. 1. Zinn-Schmelzkessel (Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau).

Die Herstellung der Folien geschieht aus dem sehr reinen in Blöcken eingekauften Bankazinn zunächst durch Schmelzen und Gießen der Blöcke in etwa $1^1/_2$ cm dicke, 30 cm lange und 25 cm breite Platten; es ist beim Schmelzen besonders darauf zu achten, daß die Schmelze nicht überhitzt und die Zinnasche sehr sorgfältig abgeschöpft wird, um eine ganz reine Schmelze zu erhalten. Das Gießen geschieht in vorgewärmten eisernen Registerformen in der bekannten Weise, wobei mit Wasser gekühlt wird. Die so erhaltenen Platten werden

dann auf einem Zweiwalzen-Zinnkalander vorgestreckt und auf einem zweiten Kalander zu ca. 15 m lange, dünne und schmale Streifen ausgewalzt. Dieses Auswalzen geschieht in der Weise, daß man unter Be-

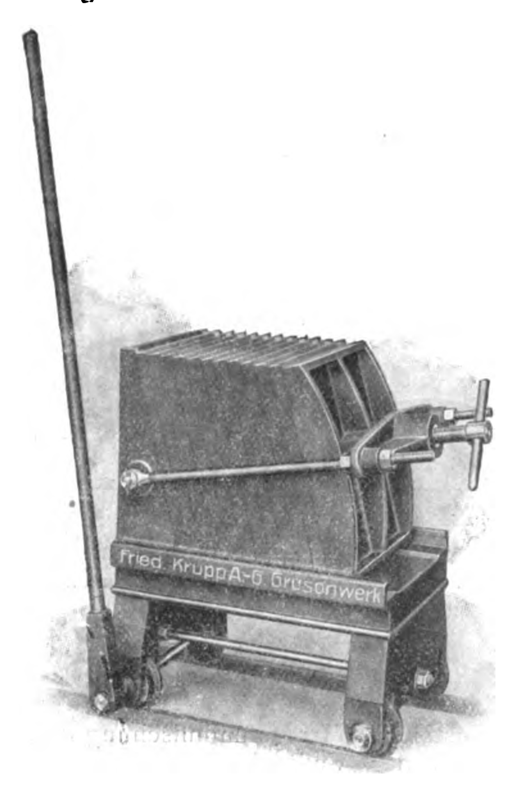


Fig. 2. Fahrbare Registergießform (Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau).

nutzung von Seifenwasser die Zinnplatten durch fortwährendes Engerstellen der Kalanderwalzen immer mehr und mehr streckt. Dann werden die Folien noch zur Erhöhung des Glanzes und der Glätte satiniert und schließlich zu den bei ihrem Gebrauch erforderlichen, verschiedenen Größen zugeschnitten.

Die Herstellung der Hartgummimischung geschieht genau in derselben Weise wie bei Weichgummimischungen, jedoch muß beim Hartgummi viel größere Sorgfalt auf die Reinheit der zur Verwendung kommenden Materialien gelegt werden. Der zu den Mischungen verwendete, gewaschene Rohgummi muß absolut sandfrei sein, da andernfalls später beim Polieren der Mischung die kleinen Sandkörnchen oder Staubteilchen als erhöhte scharfkantige Punkte oder als Vertiefungen von dem glänzenden Schwarz der Hartgummifläche abstechen würden. In dieser Beziehung ist die Hartgummifabrikation eine der penibelsten Zweige in der Gummiindustrie. Staubfreie Räume sind daher ebenfalls eine Hauptbedingung. Als Rohgummisorten sind zu empfehlen Para fine, Columbia, Congo-Lapori, Madagaskar, Borneo und gute Niggers, von denen außer Para besonders Pinky-Madagaskar eine tiefschwarze Politur gibt. Um den Glanz noch zu erhöhen, setzt man den Mischungen etwas Leinöl oder Weißwinteröl zu, die gut abgekocht und wasserfrei sein müssen. Zur leichteren Bearbeitung von Hartgummi ist ein gewisser Prozentsatz von Wachs, welches ebenso wie Oel hocherhitzt sein muß, zweckmäßig. Der wichtigste Zusatz zu einer Hartgummimischung, der Schwefel, muß vor allem frei von Säure sein. Schwefelblumen enthalten nämlich häufig etwas Säure und kann der Gehalt beim Lagern sich noch steigern, es wird dadurch eine gewisse Feuchtigkeit bedingt, die besonders bei Hartgummiartikeln sehr gefährlich ist, da durch sie poröse und narbige Fehlfabrikate entstehen. Es ist besonders wichtig, daß der Schwefel höchste Feinheit besitzt und nicht etwa Sandteilchen enthält. Ein äußerst bedeutsames Füllmittel ist ferner gemahlener Hartgummiabfall — Hartgummistaub genannt —, dessen Bereitung besondere Ueberwachung erfordert. Zu seiner Herstellung verwende man nach Möglichkeit eigene Abfälle, welche zunächst in einem Backenbrecher in kleine Stücke zertrümmert werden und hierauf durch Waschen in verdünnter, kochender Kalilauge, in Wasser und Trocknen von anhaftendem Schmutz befreit werden. Dann kommen sie in eine Schlagkreuzmühle oder ähnliche Mahlmaschine. Das hier gewonnene Hartgummischrot gelangt dann erst auf ein einfaches aber kräftiges Mahlwalzwerk, dessen Walzen mit Dampf geheizt und mit Wasser gekühlt werden können. Hier wird das verhältnismäßig grobe Hartgummikorn durch allmähliches Engerstellen der Walzen so lange gemahlen, bis es fein wie Mehl geworden ist. Trotzdem muß der Staub dann noch durch Ventilieren oder Zentrifugieren in groben und feinen Staub getrennt werden. Bevor jedoch der nunmehr fertige Staub zum Mischen Verwendung findet, wird er noch zur Entfernung etwa vorhandener Eisenteilchen mittels elektromagnetischer Siebe filtriert. Der Füllstoff Kreide und der Farbstoff Goldschwefel (Schwefelantimon) müssen vollständig trokken und möglichst fein gemahlen sein. Der Goldschwefel dient zur Herstellung der rotbraunen Kämme.

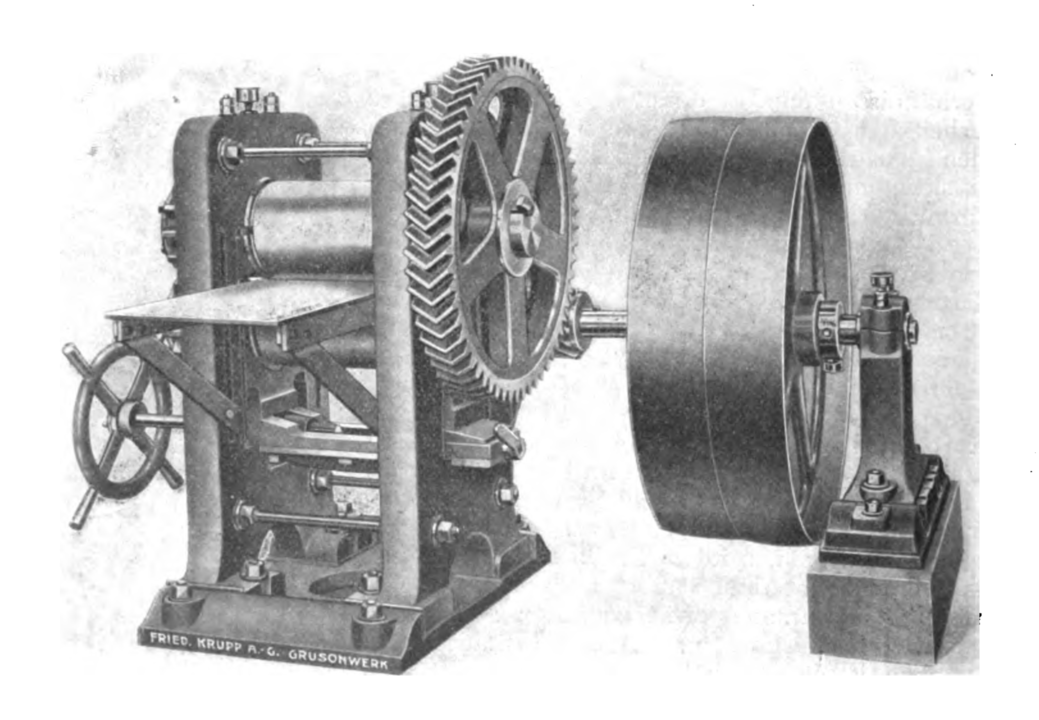


Fig. 3. Walzwerk zum Vorwalzen (Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau).

Das innige Vermengen der einzelnen genau nach dem Rezept (das meist Geheimnis der einzelnen Gummifabriken ist) abgewogenen Bestandteile geschieht auf

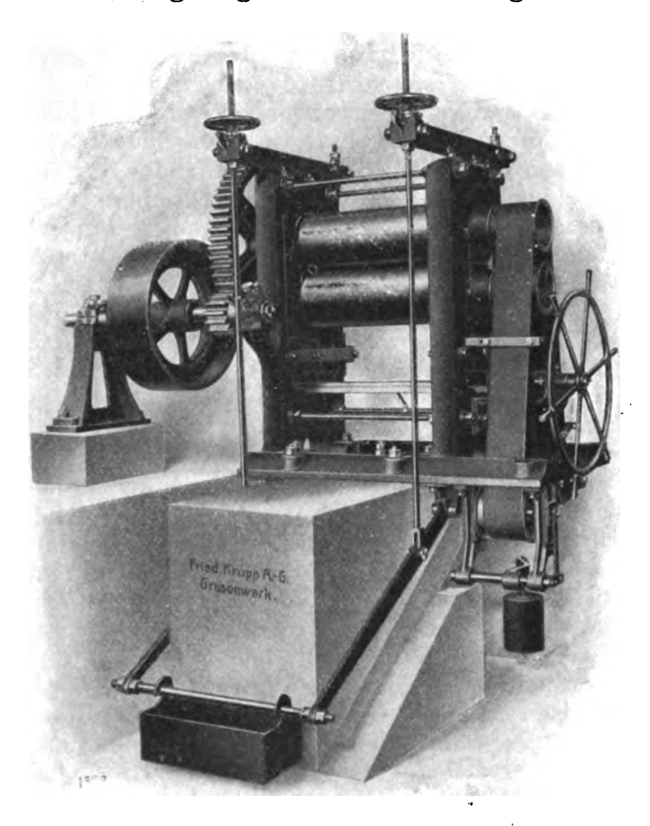


Fig. 4. Walzwerk zum Fertigwalzen und Glänzendwalzen von Zinnblättern (Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau).

dem Mischwalzwerk. Dieses besteht aus zwei horizontal übereinanderliegenden und sich mit ungleicher Geschwindigkeit gegeneinanderdrehenden Walzen, welche aus bestem Schalenhartguß hohl gegossen, mit einer Vorrichtung für Dampfheizung und Wasserkühlung versehen und an der Ballenfläche rauh gedreht sind. Eine der Walzen ist in den Ständen verschiebbar gelagert, so daß der Abstand reguliert werden kann. Die innige Vermengung wird dadurch ermöglicht, daß der Kautschuk in den erwärmten Walzen durch das Quetschen und Kneten erweicht und die Fähigkeit annimmt, gepulverte Substanzen aufzunehmen. Ist daher die rich-

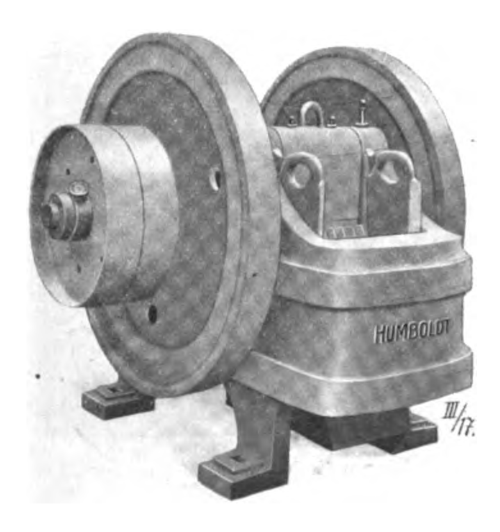


Fig. 5. Backenbrecher (Maschinenbauanstalt Humboldt, Köln-Kalk).

tige Wärme der Walzen erreicht, so gibt man zunächst den Rohgummi auf die Walzen, bis er gut durchgewärmt und zu einem glatten Fell ausgewalzt ist, alsdann setzt man die anderen Bestandteile und zuletzt das Oel zu. Das Mischen wird nur so lange fortgesetzt, bis die Füllstoffe im Kautschuk gleichmäßig verteilt sind und die Masse homogen geworden ist, da ein zu langes Walzen der Zähigkeit des Rohkautschuks, dem sogenannten Nerv, schaden würde. Aus dem gleichen Grunde ist ein zu starkes Erhitzen der Mischung zu vermeiden;

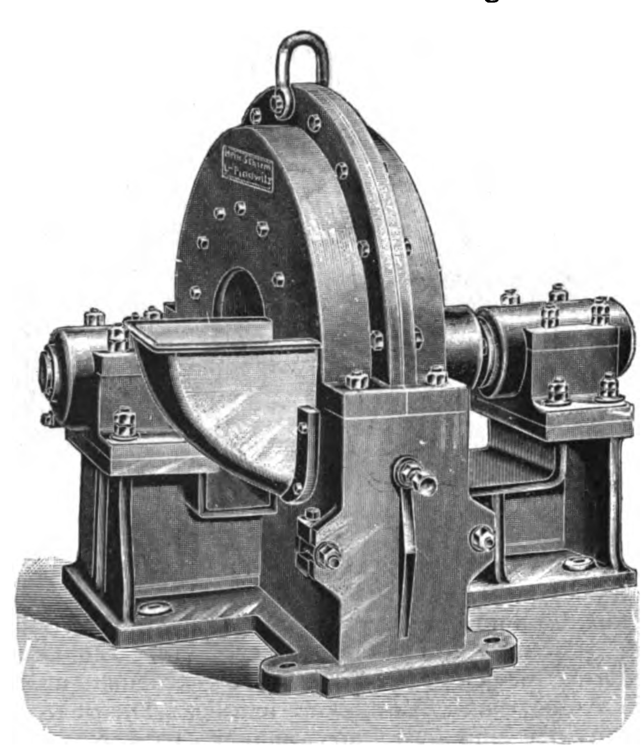


Fig. 6. Schlagkreuzmühle (Heinr. Schirm, Leipzig-Plagwitz).

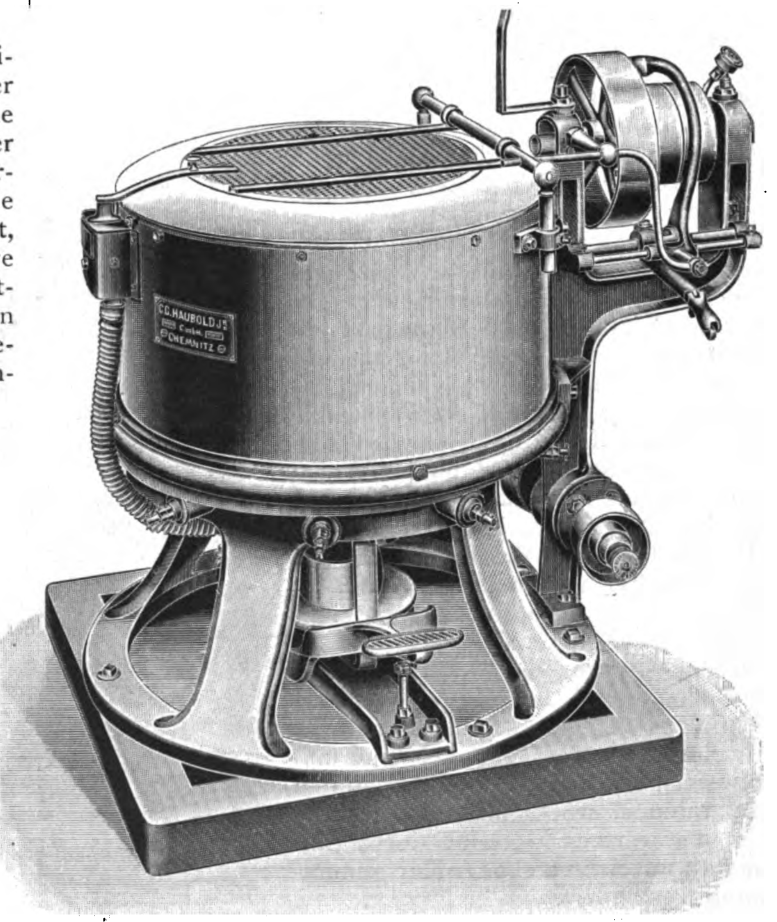


Fig. 7. Original-Zentrifuge (C. G. Humbold jr. G. m. b. H., Chemnitz).

in solchem Falle müssen die Walzen durch Kühlen auf die richtige Temperatur gebracht werden.

Von der Mischwalze gelangt die Gummimischung zu einem sogenannten Kalander, wo sie in dünne, glatte

Platten ausgewalzt und auf einer vor demselben angebrachten Doubliervorrichtung, die direkt vom Kalander angetrieben wird, bis zu der für die einzelnen Kammsorten erforderlichen Stärke doubliert wird. Der Kalander besteht aus drei senkrecht übereinanderliegenden

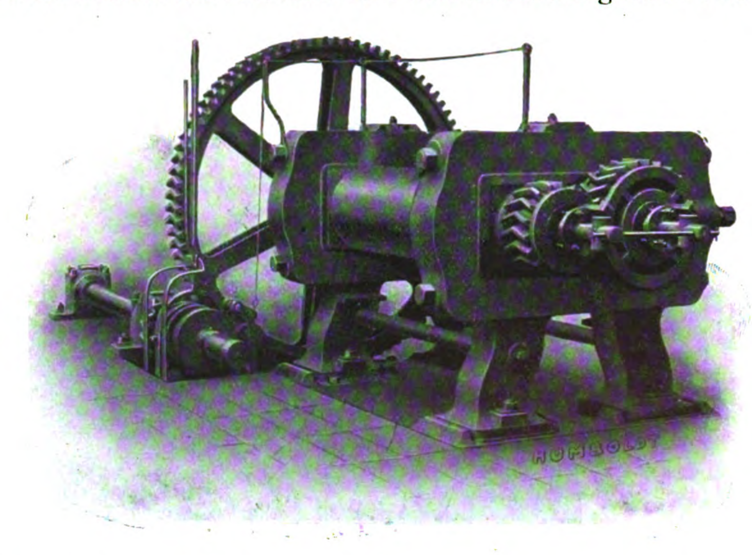


Fig. 8. Mischwalzwerk (Maschinenbauanstalt Humboldt in Köln-Kalk).

aus Hartguß hohl gegossenen Walzen, die an der Ballenfläche glatt geschliffen und poliert sind. Ein Haupterfordernis für jeden Kalander ist ferner eine gut wirkende Anheiz- und Abkühlvorrichtung. Die obere und untere Walze sind beweglich gelagert, so daß ihre Abstände von der Mittelwalze reguliert werden können. Die Umdrehungsgeschwindigkeit ist bei allen drei Walzen genau die gleiche, damit die Oberfläche der Platte vollständig glatt wird. Das Kalandrieren geht nun in der Weise vor sich, daß die Mischung in nicht zu großen Stücken, Puppen genannt, welche eventuell auf einer Mischwalze wieder vorgewärmt sind, vor die obere und mittlere Walze gedrückt wird. Durch die beiden genannten Walzen wird sie zunächst zu einer etwas stärkeren Platte, als wie gewünscht, ausgezogen; die Platte umläuft jetzt die mittlere Walze bis zum halben Umfang und wird nun durch die mittlere und untere Walze hindurch auf die richtige Stärke gedrückt. Nach Umlaufen der unteren Walzen läßt man die Platte sich um die Trommel a aufwickeln, wobei die Walze b, die lose in dem zu einer Gabel ausgebildeten Oberteil des Ständerbockes c ruht, das Material blasenfrei doubliert. Ist die gewünschte Stärke erreicht, so schneidet man die Mischung von der Trommel a ab und legt sie in einen mit Leinen bespannten Holzrahmen, wobei man ein Festkleben des warmen Materials durch Einpudern mit Schwefel oder Hartgummistaub verhindert.

Die weitere Verarbeitung der unvulkanisierten Gummimischung ist von jetzt an verschieden. Entweder formt man sich aus ihr die sogenannte Kammplatte, welche die einzelnen Konturen des Kammes bereits deutlich erkennen läßt und vulkanisiert dann, oder man vulkanisiert Platten und arbeitet aus diesen Hartgummiplatten den Kamm vollständig heraus. Letztere Herstellungsweise ist auch für Zelluloidplatten üblich. Bei den Formen der Kammplatten sind zwei Arten zu unterscheiden, je nachdem ob man die Zähne aussägt oder ausstanzt; im ersteren Falle ist die Platte so gepreßt, daß jeder Kamm einzeln hervortritt, im anderen so, daß die einzelnen Zähne zweier Kämme ineinandergreifen. Die verwendeten Formen sind ganz verschieden, je nach Fasson und Länge der betreffenden Kammsorte. Die vom Walzwerk kommende Mischung wird nun in kleine Streifen geschnitten und zwischen Zinnfolien, welche die Größe der ganzen Form haben, in diese, nachdem sie gut vorgewärmt ist, hineingelegt; hierauf schließt man die Form und legt sie unter eine Presse, wo sie solange verbleibt, bis aller überschüssiger Gummi herausgequetscht ist, was in ca. 1 bis $1^1/_2$ Minuten geschehen ist. Um das Herauspressen besser zu erzielen, wird die Presse mit Dampf von ca. $4^1/_2$ Atm. Ueberdruck geheizt. Für Massenherstellung, Staubkämme etc. benutzt man Kniehebelpressen, mit denen sich 10 bis 20 Stück auf einmal herstellen lassen. Bei diesen Pressen sind die Formhälften direkt an den beiden Presseflächen befestigt. Um aber Ware von gleicher Stärke zu erzielen, benutzt man hauptsächlich die kleinen hydraulischen Pressen, für welche Formen mit Handgriffen Verwendung finden. Nach dem Pressen entnimmt man dieser oder der Form die Kammplatte mit den Zinnfolien, entfernt den herausgepreßten, überschüssigen Gummi und versieht sie mit einem Loch, um sie zu mehreren an einer Stange aufgehängt zum Vulkanisierraum zu transportieren. Da

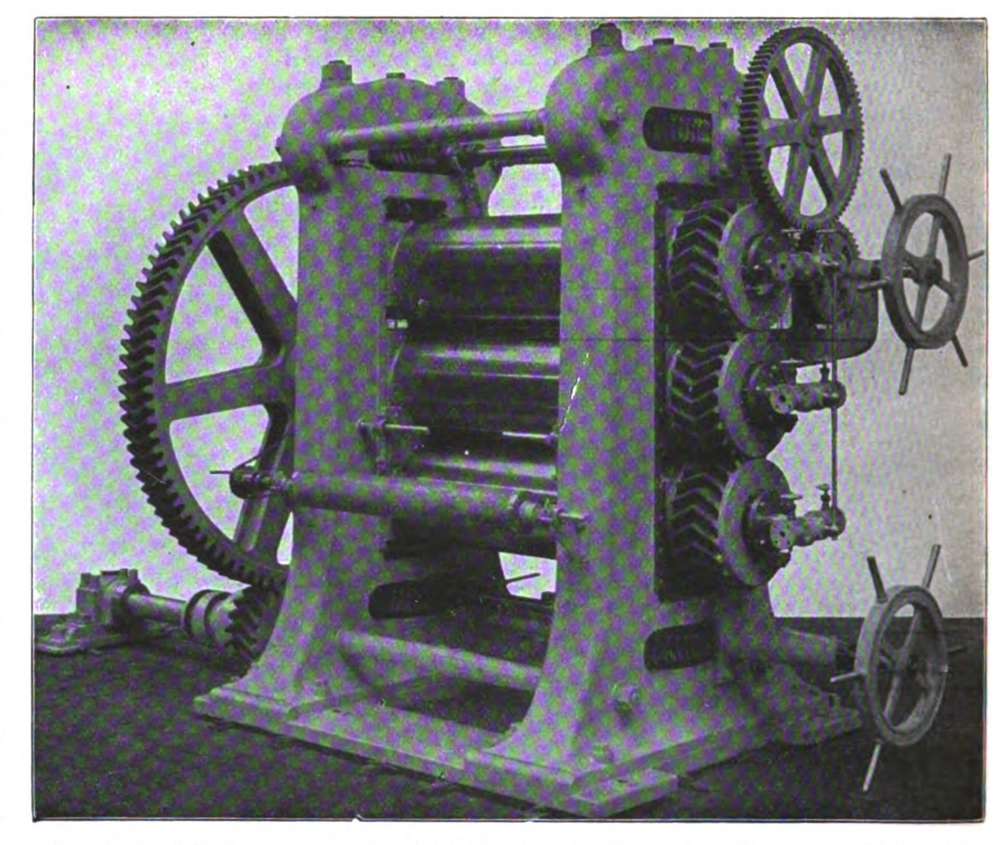


Fig. 9. Drei-Walzenkalander, 500 × 1100 mm, zum Ziehen von Platten (Paul Troester, Hannover-Wülfel).

diese durch Pressen vorgeformten Kammplatten gleichzeitig und unter denselben Bedingungen wie die für die Kammfabrikation nach der Vulkanisation verwendeten Hartgummiplatten vulkanisiert werden, so ist es zweckmäßig, jetzt erst die Herstellung dieser nicht vorgeformten Kammplatten bis zur Vulkanisation zu besprechen.

Das durch Kalandrieren in Form einer Platte von ca. 1/2 mm Stärke erhaltene Material wird nun entweder direkt vor dem Kalander maschinell bis zur gewünschten Stärke doubliert und dann erst in Stücke von 1,20 m Länge und ca. 0,60 m Breite geschnitten oder erst in Platten von den angegebenen Dimensionen zugeschnitten und dann die einzelnen Platten mit der Hand doubliert.

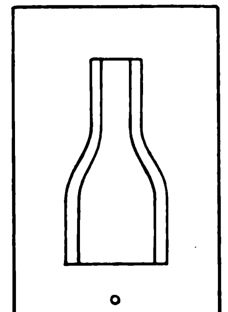


Fig. 10. Form für geschnittene Kämme.

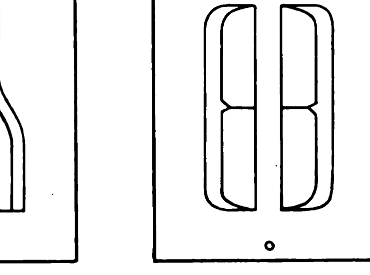


Fig. 11. Form für doublierte Kämme.

In beiden Fällen gelangen die Platten zur weiteren Verarbeitung auf einen Wärmetisch. Dieser Heiztisch besteht aus einer gußeisernen, absolut glatt gehobelten Platte, die im Inneren mit Heizkanälen versehen ist, um sie mit Dampf gleichmäßig anwärmen zu können. Die Wärmeplatte dient einmal zu dem Zweck, die Gummiplatte wieder anzuwärmen, damit dieselbe einspringt, um ein späteres Einspringen bei der Vulkanisation nach Möglichkeit zu vermeiden und so ein gleichmäßiges Fabrikat zu erhalten, das andermal soll auf ihr die Gummiplatte zwischen Zinnfolien eingepreßt werden, was durch eine von zwei Arbeitern geführte schwere Eisenwalze besorgt wird. Um der maschinell doublierten Gummiplatte eine gleichmäßige Stärke und homogenes Gefüge zu geben, muß die Walze mit peinlicher Gleichmäßigkeit geführt werden. Gleichzeitig soll die Walze durch ihren Druck die zwischen Gummi und den Zinnfolien sich befindende Luft entfernen. Werden die einzelnen Platten mit der Hand doubliert, so walzt man eine Platte nach der anderen bis zur gewünschten Stärke in der Weise auf die Zinnfolie auf, daß man mit der einen Hand das eine Ende des Materials aufhebt und mit der anderen Hand die Walze darüber hinwegführt. Durch das Hochhalten erreicht man besonders gut den Zweck, die Luft, die sich zwischen den einzelnen Platten und der Zinnfolie befindet, vollständig zu entfernen. Schließlich walzt man die zweite Zinnfolie auf. Durch Aufwalzen der Zinnfolien werden die Oberflächen der doublierten Gummiplatte hermetisch abgeschlossen und erhalten einen hohen gleichmäßigen Glanz, welcher durch Politur allein in diesem Maße und in solcher Feinheit schwer zu erreichen ist. Die Plattenfabrikation beansprucht sehr viel Erfahrung, so einfach sie auch zu sein scheint, sie bedingt ein sehr eingeschultes Arbeitspersonal, denn es können die Walzen, welche die Zinnfolie aufrollen, viel zum Mißlingen und zu Fehlfabrikaten beitragen. Sobald nämlich die Walzen, welche ein ganz ansehnliches Gewicht besitzen, ungleichmäßig d. h. ruckweise oder schräg geführt werden, so entstehen dadurch Absätze, welche als Streifen durch die Platte laufen, ferner wellige Vertiefungen und Erhebungen, wodurch eine gleichmäßige Stärke der Platte zerstört wird.

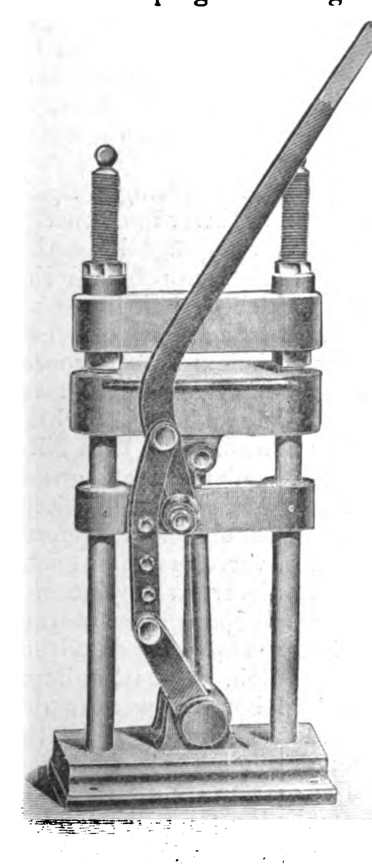


Fig. 12. Kniehebelpresse für Kämme (Heinr. Schirm, Leipzig-Plagwitz).

Das Einwalzen der Kautschukplatte zwischen Zinnfolie geschieht folgendermaßen: Man legt die Zinnfolie in doppelter Länge der Kautschukplatte, in der Mitte durch scharfen Bruch gefaltet, auf den Wärmetisch und fährt mit der Walze darüber hin, um etwaige Falten und Unebenheiten zu beseitigen. Dann bestreicht man leicht und gleichmäßig die obere d. h. der Gummiplatte zugewendeten Seite mit wasserfreiem Leinöl, Solaröl, Petroleum, Vaseline oder Terpentinöl und läßt vollständig trocknen. Während des Trocknens schneidet man die Gummiplatte entsprechend zu, in der Regel 1,20 m lang und 0,60 m breit und legt die Platte auf die eine Hälfte der Zinnfolie auf und zwar so, daß man mit der einen Hand das eine Ende der Platte hochhebt und mit der anderen Hand die Walze darüber hinwegführt. Man erreicht dadurch, daß die Luft zwischen Zinnfolie und Kautschukplatte leicht entweichen kann, so daß Blasen- und Fleckenbildung auf der Hartgummiplatte nach der Vulkanisation ausgeschlossen sind. Nachdem man die Platte zum Einziehen einige Minuten hat liegen lassen, wird sie mit der vom Bruch an reichenden zweiten Hälfte der Zinnfolie bedeckt. Diese liegt über der Bügelwalze glatt auf und zwar so, daß sie, sobald die Walze in Bewegung gesetzt wird, in gleicher Weise sich langsam auf die Kautschukplatte auflegt und von der ihr folgenden Walze glatt und fest auf diese aufgerollt wird. Auf diese Weise lassen sich Platten mit absolut gleichmäßiger Oberfläche und Stärke herstellen. Die fertigen Platten werden nun mit den gepreßten Kammplatten zusammen und zwar am sichersten im Wasserbade vulkanisiert. Man bedient sich hierzu am zweckmäßigsten eines wasserdichten fahrbaren Wasserbassins von genügender Größe. Die zwischen Zinnfolie eingepreßten Hartgummiplatten werden auf den Boden gelegt, als Unterlage dient eine gehobelte, starke, glatte, gußeiserne Platte, auf welche man die Platten sorgfältig übereinanderlegt, um Knicke und Krümmungen zu vermeiden. Mehr als 15 bis höchstens 18 Platten von 3 mm Stärke soll man nicht übereinanderstapeln und in einem Bassin vulkanisieren. Da-

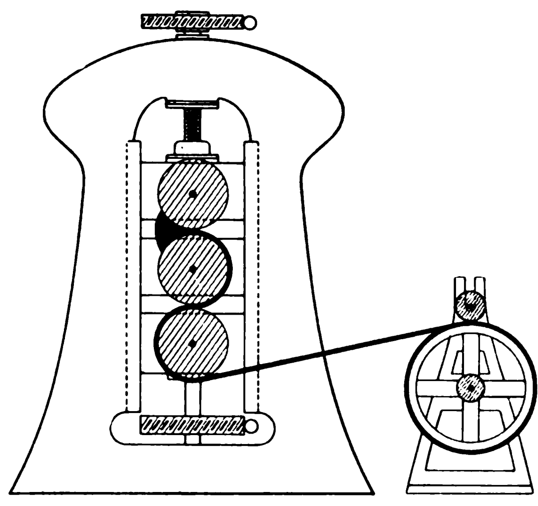


Fig. 13. Doublierkalander.

mit die Platten sich nicht verschieben, bedeckt man sie mit einer gleich großen glattgehobelten gußeisernen Platte. Die gepreßten Kammplatten werden über den am Boden liegenden Platten aufgehängt. Nachdem der Wagen auf diese Weise gefüllt ist, läßt man Wasser einlaufen und zwar mindestens soviel, daß sich alle Platten vollständig unter Wasser befinden und gut von diesem umspült werden. Dann wird er in den Vulkanisierkessel geschoben und dieser geschlossen. Nun läßt man langsam den Dampf einströmen und den Druck allmählich während einer Stunde auf $3^1/_2$ Atm. ansteigen und hält ihn dann auf dieser Höhe 11—12 Stunden lang konstant. Nach beendeter Vulkanisation läßt man den Dampf ab, öffnet den Kessel, holt den Wagen aus dem Kessel heraus und läßt das Wasser abkühlen, was einige Stunden Zeit erfordert. Nach dem Abkühlen läßt man das Wasser ablaufen, nimmt sämtliche Platten heraus und zieht die Zinnfolie ab, um letztere wieder einzuschmelzen. Man kann hierbei gleich erkennen, ob die Vulkanisation richtig beendet ist, denn sind die Platten zu wenig vulkanisiert, so sitzt die Zinnfolie auf den Platten fest und die letzteren zeigen eine matte, schmutzig grünlichschwarze Farbe bei lederharter Beschaffenheit, sind sie aber zu stark vulkanisiert, so sind die Platten glashart und spröde, häufig auch porös und rußig. Im ersteren Falle läßt sich der Fehler durch eine nochmalige Nachvulkanisation einigermaßen ausbessern.

(Fortsetzung folgt.)

Das Färben des Rohzelluloids.

Von Oberingenieur Eugen Stich in Berlin.

Betrachtet man das Musterbuch einer größeren Zelluloidfabrik, so ist das augenfälligste bei den vielen Hunderten von Mustern neben den vielen verschiedenen Farben und Farbennüancen die Eigenart der Färbung selbst. Opake-Muster sind von weiß bis schwarz in sämtlichen Farbtönen vorhanden, beispielsweise findet man unter den Lederfarben vielleicht allein 40 Muster in braun verschiedenartiger Tönung. Neben diesen einfarbigen opaken Mustern sieht man dann solche, die aus Streifen und Punkten in regelmäßiger Reihenfolge zusammengesetzt erscheinen und wiederum andere, die eine ganz unregelmäßige, ebenfalls aus mehreren Farben bestehende Phantasiemusterung aufweisen. Man findet da genaue Imitationen des Elfenbeins, des Mahagoniholzes, des Marmors und anderer Steinarten, des Büffelhorns etc. Dann folgt die große Reihe der Knopfmuster, wie sie jetzt modern sind. Unter den transparenten Mustern zeichnen sich besonders aus die mannigfaltigen Imitationen des Schildpattes, des Horns, des Bernsteins, die verschiedenen Moiréemuster, die Nachahmungen einiger Halbedelsteine etc. Von allen diesen Mustern erscheint naturgemäß das Färben der einfarbigen am einfachsten, wogegen die Methoden der Färbung der mehrfarbigen Phantasiemuster in opak und transparent für den Laien ein tiefes Geheimnis bilden. Tatsächlich erfordert auch die Herstellung dieser Muster eine außerordentlich große und langjährige Erfahrung, sowie die verschiedenartigsten Kunstgriffe. In folgendem sei es gestattet auf das Färben des Rohzelluloids und die verschiedenen Musterungen des näheren einzugehen.

Das Rohzelluloid ist an und für sich farblos, und es zeigen die von einem ungefärbten Blocke geschnittenen dünnen Platten bis zu einer Stärke von 1 mm, unter Umständen sogar bis zu einer Stärke von 4 mm keinerlei Färbung, sie sind vollkommen glashell. Dickere Platten jedoch erscheinen dem Auge leicht gelblich; es ist dieser gelbe und dunkle Ton die Eigenfärbung, welche das Rohzelluloid besitzt. Diese Eigenfärbung rührt lediglich von den leichten Verunreinigungen her, welche aus dem Grundstoff des Zelluloids, der Zellulose nicht vollkommen entfernt worden sind; unter Umständen jedoch kann dieselbe auch durch die verwendeten und nicht ganz farblosen Lösungsmittel — Kampfer und dessen Ersatzstoffe — verursacht werden. Für den Zelluloid-Techniker am günstigsten ist es, wenn er ein vollkommen farbloses Produkt erhalten und verarbeiten kann, er wird dann am leichtesten die allgemein gewünschten reinen Farbtöne erzielen können. Es ist somit eine in den Grenzen der Möglichkeit und der Rentabilität liegende Farblosigkeit des Zelluloids die erste Grundbedingung zur Herstellung einer gut verkäuflichen Ware, wobei bemerkt sei, daß die Kosten der Fabrikation der Nitrozellulose, beziehungsweise des Zelluloids proportional mit dem Grade ihrer Reinheit und der damit verbundenen Farblosigkeit wachsen. Als zweite Grundbedingung ist zu verlangen, daß die Nitrozellulose vor ihrer Verwendung vollkommen von allen Säureresten befreit wird, denn auch nur geringe Spuren von Nitriersäure oder von Essigsäure sind auf die Dauerhaftigkeit des gefärbten Zelluloids und auf die Stabilität der Färbung von größtem Einfluß. Es müssen somit die Grundmaterialien des Zelluloids vor der Fabrikation einer genauen Kontrolle unterzogen werden. Die Kontrolle auf den Säuregehalt ist dabei die schwierigere; es lassen sich die in der Nitrozellulose befindlichen äußerst geringen Spuren von Säure auf chemischem Wege nur schwer und umständlich nachweisen. Der Betriebschemiker begnügt sich deshalb mit der Anstellung sogenannter Trockenproben, welche ihm im allgemeinen eine genügende Sicherheit bieten und zudem den großen Vorzug der Einfachheit besitzen. Dazu nimmt er vor der Verwendung von jedem Faß Nitrozellulose einige Gramm, welche er in einem Glasschälchen während der Dauer von etwa einer Stunde im Trockenschrank der Temperatur von 40—60° C. aussetzt. Die Nitrozellulose darf sich in dieser Zeit weder zersetzen noch ihre Farbe ändern. Von der als gut bezeichneten Zellulose werden dann zuerst kleine Probeblöcke angefertigt und von denselben Probeplatten in verschiedenen Dicken geschnitten. Die Beschaffenheit dieser Probeplatten ist maßgebend für die Verwendung des jeweiligen Nitrates. Farblose und sonst fehlerfreie Platten zeigen, daß das Grundmaterial für Primaware, wie Glashell, helles Schildpatt und transparentgefärbtes Zelluloid benutzt werden darf. Material, welches dunkle Platten oder solche Platten, welche noch ungelöste Nitrozelluloseteilchen enthalten, ergibt, wird zur Verwendung für opakes Zelluloid bestimmt. Dagegen werden ganz trübe Platten und solche, die einen sogen. holzigen Schnitt aufweisen, der sich durch eine ungleichmäßige Schnittfläche kennzeichnet, überhaupt verworfen; die Nitrozellulose, aus welcher diese Platten hergestellt sind, ist zur Fabrikation von Zelluloid unbrauchbar, da das letztere bei der späteren Verarbeitung ebenfalls keine glatten Oberflächen ergibt und zudem leicht brüchig wird. Auch zeigt dieses Zelluloid als besonderes Charakteristikum eine „blumige" Beschaffenheit, welche daher rührt, daß sich ihm die Farbe auf der Walze nicht gleichmäßig mitteilt.

Fassen wir die Hauptbedingungen noch einmal zusammen, welche der Zelluloidfabrikant an die zu verarbeitende Nitrozellulose stellen muß, so sind es die folgenden: 1. das Nitrat beziehungsweise das aus ihm hergestellte Zelluloid muß klar sein. 2. das Nitrat darf nicht säurehaltig sein. 3. das Nitrat muß ein verhältnis-



mäßig weiches (vom Fachmann „speckig" genanntes) Zelluloid ergeben. Dieser letzte Punkt ist wesentlich abhängig von der Qualität der zum Nitrieren verwendeten Mischsäure. Besondere Anforderungen sind auch an die Farben zu stellen, welche bei der Herstellung des Zelluloids verwendet werden. Vor allen Dingen müssen sie die Eigenschaft besitzen, daß sie weder durch den Fabrikationsprozeß des Zelluloides noch durch die Verbindung mit demselben eine merkbare Veränderung erleiden; ebensowenig dürfen sie selbstverständlich das Zelluloid in irgend einer Weise verändern, zersetzen usw. Auch müssen sie hinsichtlich einer gewissen Säure-, Temperatur- und Druckfestigkeit bestimmten an sie gestellten Anforderungen genügen. Ebenso sollen sie eine ausreichende Beständigkeit gegen den Einfluß von Atmosphärilien besitzen; auch müssen sie sich im allgemeinen durch Spiritus oder Wasser leicht lösen lassen. In Bezug auf Temperatur- und Druckfestigkeit sei hier erwähnt, daß die Farben eine Temperatur bis zu 100° C. bei einem gleichzeitigen Druck bis zu 30 kg pro Quadratzentimeter ausgesetzt werden und zwar während der Zeitdauer von 6–8 Stunden im Maximum. Diese gewiß nicht geringe Beanspruchung findet beim Pressen des Zelluloids in den Blockpressen statt. Eine noch wesentlich höhere Steigerung des Druckes geschieht jedoch bei dem Polieren von Platten und beim Pressen von Röhren. Der Druck zur Erzeugung der Politur steigt in den hydraulischen Pressen auf 100 kg pro qcm, während der Preßdruck in den Rohrpressen sogar bis 200 kg pro qcm und darüber betragen kann. Allen diesen Beanspruchungen müssen die verwendeten Farben Genüge leisten. Auch dürfen sie sich bei der Behandlung der Halbfabrikate, der Platten, Röhren und Stäbe mit Heißwasser von 60 bis 80° C. zum Zwecke des Grademachens nicht verändern, d. h. das in feuchtem Zustande getrübt erscheinende Material muß nach dem Trocknen die frühere Färbung vollkommen wiedererhalten.

Durch ihre innige Verbindung oder Vermischung mit dem Zelluloid können die Farben auch auf eine gewisse Säurebeständigkeit hin beansprucht werden. Trotz der genauen Kontrollen kommt es doch nicht selten vor, daß in der Nitrozellulose noch geringe Spuren freier Reste von NHO_3 oder auch Essigsäure auftreten, denen gegenüber sich die Farben bis zu einem bestimmten Grade neutral verhalten müssen.

Das Zelluloid selbst wird durch die Farben in den allermeisten Fällen keine chemische Veränderung erleiden, da es ja gegen Säuren und sonstige chemische Agentien außerordentlich unempfindlich ist. Tritt also ein Umschlag der Farbe ein, so wird derselbe nicht erst in der Zersetzung des Zelluloides zu suchen sein, sondern es werden ihm andere Ursachen zugrunde liegen, welche dann einer nachträglichen Prüfung zu unterziehen sind. Eine genauere Kontrolle wird dann meistens das Resultat ergeben, daß das Zelluloid überhitzt worden ist, daß der Preßprozeß zu lange gedauert hat, oder daß eine ungeeignete Farbe verwendet wurde.

Besondere Empfindlichkeit zeigen alle Farben gegen eine direkte Bestrahlung durch Sonnenlicht. Bisher ist es nicht gelungen, Farben herzustellen, welche dieser Bestrahlung auf längere Zeit widerstehen. Trotz der entgegengesetzten Behauptung der Farbenfabriken und Farbenhändler haben die dahingehenden Versuche immer wieder gezeigt, daß bei intensiver Sonnenbestrahlung eine merkbare Veränderung der Farbennüancen innerhalb 2—6 Stunden stattfand, auch bei den als vollkommen lichtecht bezeichneten Farben. Es ist somit notwendig, fertige Fabrikate aus Zelluloid möglichst vor Sonnenbestrahlung zu schützen, ebensowenig dürfen die Halbfabrikate in den Lagerräumen der Fabriken dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden.

Von Wichtigkeit bezüglich der Farben, welche für die Zelluloidfabrikation in Frage kommen, sind die folgenden Punkte: 1. das spezifische Gewicht. Dasselbe soll nicht zu schwer sein, da ein leichtes spezifisches Gewicht größere Farbenmengen ergibt. 2. die Färbungsintensität. Die verwendete Farbe soll auch in geringen Quantitäten stark färben. 3. der Preis. Er darf kein zu hoher sein. Das Produkt aus Preis pro kg Farbe und dem Mengen- oder Gewichtsverhältnis vom Zelluloid zur Farbe darf den Verkaufspreis des Zelluloides nicht ungünstig beeinflussen. 4. Reinheit. Die Farben dürfen keine Beimengungen von Salzen etc. enthalten. Dazu kommen noch die bereits vorher erwähnten Punkte, also 5. Beständigkeit gegen Säuren, 6. Beständigkeit gegen Temperaturen bis zu 100° C. und Drücke bis zu 200 Atmosphären. 7. Beständigkeit gegen Einfluß der Atmosphärilien. Als 8. sei noch erwähnt, daß nicht lösliche Farben sich wenigstens leicht in der Farbenmühle oder der Reibschale verreiben lassen müssen.

Bezüglich der Beimengung von Farben als Beschwerungsmittel des Zelluloides sei hier bemerkt, daß die früher des öftern geübte Praxis, verschiedenen Zelluloidsorten möglichst viel billige Farbe beizumengen, verlassen worden ist. Die Fabrikanten der Fertigwaren schreiben in den allermeisten Fällen das spezifische Gewicht der Rohware vor, welches nicht über 1,4—1,5 gehen darf. Metalloxyde und Erdfarben, welche als Massivfarben zur Verwendung kommen, haben ein höheres spezifisches Gewicht und können daher dem Zelluloid nur bis zu einem gewissen Prozentsatz zugesetzt werden. Von der Verwendung anderer früher gebräuchlicher Zusätze wie Knochenmehl, Schwerspat etc. ist man überhaupt abgekommen, da dieselben die Qualität des Zelluloids zu ungünstig beeinflussen und es brüchig und mißfarbig machen.

Die von der Zelluloidindustrie in Deutschland hauptsächlich gebrauchten Farben sind die folgenden: 1. Farben von Leopold Casella & Comp. Frankfurt a. M.:

Farbe:

Crysoidinkristalle
Crysoidinpulver
Manchesterbraun
Spritblau B.
Spritblau III R.
Methylviolett
Brilliantgrün, Kristall extra
Lackschwarz 4521 J
„ C
Safranin S No. 150
Rhodamin B extra

2. Farben der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld:

Viktoriablau B, konz. 21770, Methylviolett B, konz. 12246, Brillantgrün, extra krist., Neufuchsin, Kristallviolett B, Nigrosin S. B. spritl.. Neutralnigrosin N, Safranin FF extra, Rhodamin B. extra.

Weitere Farben sind:

Zinkweiß, Cobaltblau, Zinnober, Chromgrün, Ruß, Ultramarineblau, Vesuvin, Phloxin, Ceresrot, Chromgelb, Aluminiumbronze, Roccelin, Naphthalingelb, Carminlack, Orangegelb, Gelbd'or, Kastanienbraun.

Die meisten der vorgenannten Farben können sowohl allein als auch gemischt gebraucht werden und lassen sich in Wasser und Alkohol gut lösen. Eine Ausnahme davon bilden selbstverständlich Mineralfarben und Metalloxyde.

Im nachstehenden sei eine Reihe Rezepte aufgeführt, um einen Begriff der Farbenmenge zu geben, welche dem Zelluloid beigegeben werden. Dieselben mögen gleich dazu dienen, die Herstellung der Musterungen zu veranschaulichen.

1. Schildpatt für 2½—3mm-Platten.

80 kg Celluloid ohne Farbe,

65 kg hellbraune Masse mit	65 kg dunkelbraune Masse mit
S. violett 5 g	8 g
Van Dyk 15 g	24 g
Chrysoidin 5 g	8 g
Violett 4 R 0,25	0,25 g
Ruß 2 g	4 g
statt S. Violett } Violett MB 0,5 { bei höheren Temperaturen (größer. Blöcken) zu verwenden	0,8 g

Melierung oder Musterung des vorstehenden Schildpatts. Die blonde Masse, ebenso die hellbraune und dunkelbraune Masse werden in ca. 10 cm dicke Würfel geschnitten, welche ziemlich weich zu halten sind. Die Würfel sind gut durcheinander zu mischen und dann auf der Walze schnell in ca. handgroße, 4,5 cm dicke Kuchen zu drücken. Die ganze Masse kommt dann in vorgewärmtem Zustand in eine geheizte Schiebepresse und wird ca. ¾ Stunden lang unter Druck gehalten. Dann wird die Masse aus den rechteckigen Preßschlitzen der Schiebepresse herausgedrückt, wobei die herausfließenden Bänder zu einem Strang zusammen zu drehen sind. Die Stränge werden in 6—8 cm lange Stücke geschnitten, und unter Beilage von ungefärbten Zelluloidwürfeln zu einem 16—20 cm dicken Fell gepreßt. Die Pressung findet in der Registerpresse statt, worauf die Felle mit Spiritus abgewaschen und zu einem Block zusammengesetzt werden. (Französisch Schildpatt, Muster Oynnax).

2. Weiße Wäsche.

100 kg Zelluloid, bestehend aus 79 kg Nitrozellulose und 21 kg Kampfer oder aus 80 kg Nitrozellulose, 5 kg Kampfer und 15 kg Mannol werden gefärbt mit 10 kg Zinkweiß, 30 g Kobaltblau, 16 g Zinnober 6. Die Färbung findet auf der Walze statt, wie ersichtlich sind in dem Fabrikate etwa 10% Farbe des Gesamtgewichts vorhanden.

Wäsche, welche aus Zelluloidabfällen hergestellt wird, deren Farbton durch den Fabrikationsprozeß der Fabrikation etwas gelb geworden ist, wird durch größern Farbzusatz aufgefrischt, jedoch ist das Maximum des Zinkweißzusatz etwa 20% des Gesamtgewichts. Geht man darüber hinaus, so wird die erzeugte Ware leicht brüchig.

3. Schwarz-weiß Marmor-Platten.

70 kg Weiß mit Zinkweiß 2000 g,
Ultramarinblau 2,8 g,
42 cbm Violett 4 R 1 : 4000
Anilinschwarz 0,7 g,
35 kg Schwarz mit 450 g Vulkanschwarz,
35 kg blond mit 105 g Aluminiumbronze,
70 g Zinkweiß,
2,8 g Kastanienbraun,
0,28 g Chromgrün,
3,5 g Chromgelb,
0,5 g Kobaltblau,
1,75 g Zinnober.

Musterung.

35 kg Weiß, 35 kg Schwarz } in 1 mm Platten anzuwenden,
9 Platten weiß, 9 „ schwarz } werden abwechselnd aufeinandergelegt und in 8—9 mm starke Platten zusammengedrückt,
35 kg Weiß, 35 kg Blond } erhalten Schildpattmusterung { Platten von 8—9 mm Dicke.

Alle Platten in Würfel geschnitten und gut durcheinandergemischt und in die Blockpresse gebracht.

Export-Schildpatt (Japan).

Für 5 mm Platten 70 g Nitrozellulose, für Blond mit 1,25 g Blondingelb, 70 g Nitrozellulose für Braun mit
Chrys. 1,32 g,
Van Dyck 62 g,
Violett MB 14,5 g,
Violett 4 R 21,5 g.

Musterung:

Blond 2×8 mm-Scheiben, Braun 6 mm-Quadratwürfel } gut durcheinander gemischt in die Presse gebracht.

Schwarz lederhart.

25 kg Nitrozellulose, 12 kg Manol, 12 kg Ol. Ricin., 5 kg Kampfer } werden in der Knetmaschine bei zweimaligem Oelansatz geknetet und dann in die Blockpresse gebracht.

Horn für Stäbe.

125 kg Nitrozelluluse (Manollösung) für Blond mit
Zinkweiß 27 g
Chysoidinlösung 1 : 1000 550 ccm
Antrachinonviolett 1 : 1000 910 ccm
Chromgrün 2,8 g

12,5 kg Nitrozellulose für Braun mit Chrysoidin 0,625 g
Van Dyck 3 g
S. Violett 0,3 g

Braun 2 mm-Platten, Blond 4 5 „ } werden abwechselnd aufeinandergelegt und zu einem Block gepreßt.

Der gepreßte Block wird auf die hohe Kante gestellt und im Winkel von ca. 30° diagonal geschnitten. Die diagonalen Schnittflächen werden in die horizontale Lage und der Block von neuem in die Presse gebracht.

Aus den vorstehenden Rezepten ist es ersichtlich, welche mannigfache Aufgaben an den Zelluloidfabrikanten herantreten, wenn er irgend eine Imitation aus Zelluloid he stellen soll. Die Schwierigkeit der Lösung einer derartigen Aufgabe steigert sich dann, wenn es sich um halbklare Produkte wie z. B. um Schildpatt und Bernstein handelt, bei welchen etwa 3 mm starke Platten genau so in Farbe und Musterung ausfallen sollen wie Platten von 6—10 mm Stärke. Bezüglich der Dosierung der Farben in diesem Falle sei hier folgendes bemerkt: Um eine gleiche Färbung für dünne und dicke Platten zu erzielen, hat man zu beachten, daß die Helligkeit derselben umgekehrt proportional zu ihrer Dicke ist. Für einfarbige Fabrikate läßt sich daher der Farbenzusatz durch folgende Formel darstellen. Ist y die Farbenmenge und x die Plattendicke, so gilt allgemein für den Zusatz $x = \frac{1}{y}$. const. für Farben, welche bei größerer Menge das Zelluloid nicht trüben. Tritt jedoch durch die Eigenschaft der Farbe eine Trübung ein, so hat man der vorstehenden Formel einen Korrektionsfaktor zuzufügen, den man für die verschiedenen Farben aus der praktischen Erfahrung heraus erhält. Man kommt dann z. B. aus einer Formel $y = \frac{1}{x} + \frac{0,1}{x^2}$. Der Exponent von x kann natürlich beliebig werden, wird aber immer größer wie 1 sein. Abhängig ist er auch von der Beschaffenheit der Nitrozellulose. Ergibt dieselbe ein etwas getrübtes Zelluloid, steigt der Exponent.

Im allgemeinen wird man die Trübung, welche das Zelluloid durch den Farbenzusatz erleidet, vernachlässigen, besonders dann, wenn es sich um Anilinfarben handelt, die meistens nicht in so großen für die Trübung in Betracht kommenden Mengen zugesetzt werden. Häufiger aber wird man gezwungen sein, die bei dickern Platten auftretende Trübung des Zelluloids selbst zu berücksichtigen. Für normale Produkte hat

sich der Exponent 1,8 des Korrektionsfaktors als brauchbar erwiesen, so daß man zur folgenden Formel gelangt: $y = f\left(\frac{1}{x} + \frac{0,1}{x^{1,8}}\right)$

Entwickelt man diese Funktion, so erhält man folgende Zahlen:

Plattenstärke in mm x	Farbenmengen y
0,4	3,29
0,6	2,1
0,8	1,48
1	1,12
1,2	0,9
1,4	0,77
1,6	0,67
1,8	0,59
2	0,53
4	0,26
6	0,167
8	0,125

Man sieht aus diesen Zahlen, daß z. B. eine 0,4 mm starke Platte mehr als das 10fache der Farbe einer 4 mm starken Platte gebraucht, wenn man denselben Farbton erhalten will. Es kommt eben bei der 4 mm starken Platte noch die eigene Trübung des Zelluloids hinzu, welche den Farbton der Platte dunkler erscheinen läßt. Dieser dunklere Farbton muß dann bei der 0,4 mm starken Platte durch stärkeren Farbzusatz künstlich hergestellt werden. Hat nun die verwendete Farbe nicht die Eigenschaft, das Zelluloid zu trüben, so hilft man sich durch den Kunstgriff, daß man derselben etwas Soda oder Zinkweiß zusetzt.

Das in Deutschland als Kammaterial viel verwendete Hornblond z. B. enthält neben den Farben Kobaltblau, Kastanienbraun, Zinnober und Chromgrün, welche zur Erzeugung der gewünschten Färbung dienen, als Korrektionsfarbe für die Plattendicke einen größeren Prozentsatz von Zinkweiß.

(Fortsetzung folgt.)

Die Fabrikation hohler Kautschukbälle.

Von Ingenieur P. Hoffmann, Berlin-Friedenau.

(Fortsetzung.)

Gänzlich abweichend von der üblichen Gestaltung der Ballteile ist diejenige, welche The New Eccles Rubber Works Limited anwenden (D. R.-P. Nr. 244972, Oesterr. P. Nr. 50688, Franz. P. Nr. 424044, Brit. P. Nr. 25524 v. J. 1910, Amerik. P. Nr. 1004096).

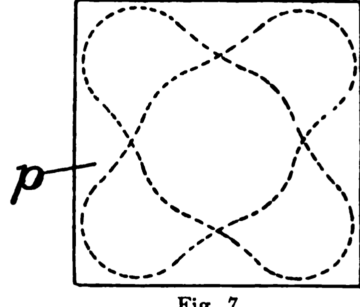


Fig. 7.

Aus zwei übereinanderliegenden quadratischen Kautschukplatten (Fig. 7) werden längliche sich kreuzende Stücke der aus der Abbildung ersichtlichen Gestalt ausgestanzt, von denen die Enden des einen nach oben, die des anderen nach unten von dem Mittelteil abgebogen und miteinander verbunden werden, so daß ein völlig geschlossener Hohlkörper erhalten wird. Zur Ausführung dieser Arbeit dient die Vorrichtung nach Figur 8. Zwei Stempel b, b′, die in Führungen a gegen einander beweglich sind, tragen an den einander zugekehrten Enden Stanzmesser, deren Schneiden nach der gleichen Raumkurve gestaltet sind, so daß sie beim Aufeinandertreffen ineinander passen. Die Stempel werden von der mittels Handhebels c gedrehten Welle d durch Exzenter e,e′ angetrieben, deren Ringe f durch Stangen g, g′ mit Hebeln h, h′ verbunden sind, die mit den anderen Enden an Lenkern i, i′ an den Stempeln b, b′ angreifen. Unterhalb des Stempels b sitzen zwei Träger j an Stangen, die in Augen k eines Konsols a′ geführt, oben durch eine Platte j² verbunden und von Schraubenfedern m umgeben sind, welche die Träger j stets nach oben ziehen. Auf diese Träger und auf die untere Stanze b′ werden die beiden zu verarbeitenden Kautschukplatten aufgelegt und darauf die Stempel gegen einander bewegt. Hierbei werden die Platten zunächst in die Muldenform der Stanzmesser gebracht und sodann ausgeschnitten. Beim Schneiden werden die Schnittflächen der Kautschukplatten gegen einander gedrückt und daher miteinander vereinigt; zur Erreichung einer guten Verbindung wurden die Platten vorher in der üblichen Weise mit Kautschuklösung eingestrichen. Die eine der beiden Platten trägt selbstverständlich an der Innenseite einen Pfropfen zum Einführen der Aufblasenadel, ebenso ist das Blähmittel vorher in den Ball eingeführt worden.

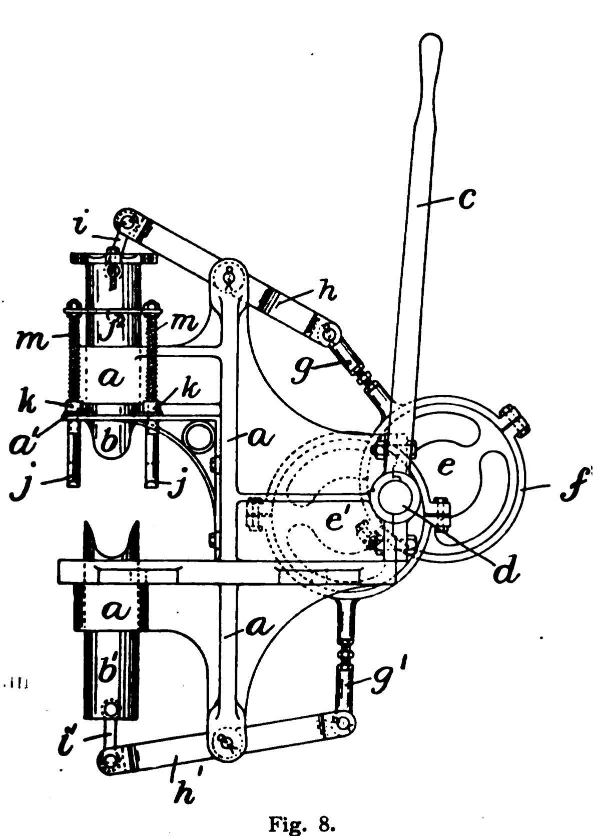


Fig. 8.

Bei allen bisher erwähnten Vorrichtungen wird der Ball aus mindestens zwei Plattenstücken hergestellt, es ist indessen auch möglich, einen Ball aus nur einer einzigen Platte zu formen. Eine sehr zweckmässige und daher auch viel gebrauchte Vorrichtung dieser Art der The Eccles Rubber & Cycle Company Ltd. (D. R.-P. Nr. 105264, Schweiz. P. Nr. 15593, Brit. Nr. 13235 v. J. 1897, Amerik. P. Nr. 637372) ist in Fig. 9 dargestellt. Zur Formung des Balles dienen vier nach innen gebogene Platten 1 mit scharfen Schneidkanten, welche an einem beweglichen Kopf 2 und an einstellbaren Führungsstücken 3 gelenkig befestigt sind. Zugstangen 4 verbinden die Platten 1 mit einem Kreuzkopf 5, der durch einen Hebel 7 mittelst des Lenkers 6 angetrieben wird. Eine auf der Oberseite mit Kautschuklösung eingestrichene Platte, welche den bekannten Pfropfen trägt, wird auf die entsprechend den Kelchblättern einer Blume angeordneten Platten 1 aufgebracht. Hierauf gibt man

das Blähmittel auf die Platte und bewegt die Platten 1 durch Herabdrücken des Hebels 7 gegeneinander, bis sie völlig aneinander schließen. Hierbei wird die Kautschukplatte entsprechend der Gestalt der Stücke 1 geformt, zu einem Beutel zusammengefaltet und das überflüssige abgeschnitten, wobei die Schnittkanten zusammengedrückt und demgemäß miteinander verbunden werden. Beim Anheben des Hebels 7 öffnen sich die Platten 1, so daß der zur Vulkanisation fertige Ball herausgenommen werden kann.

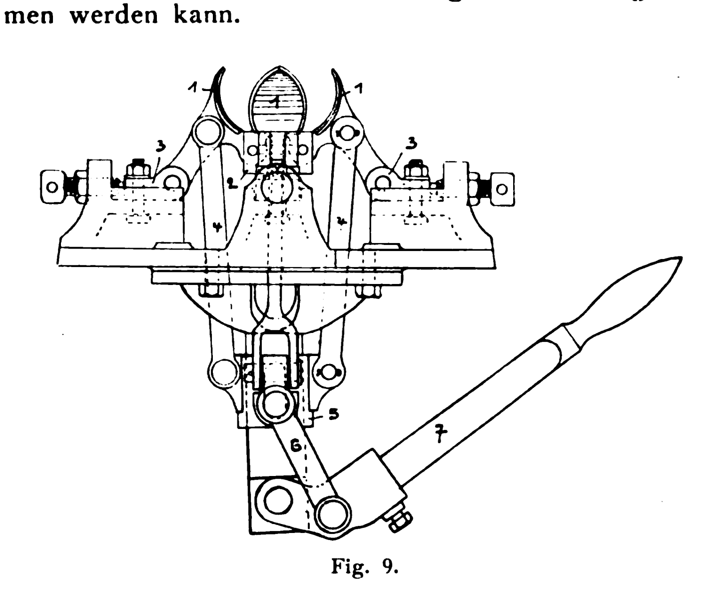


Fig. 9.

Schließlich sei noch das Verfahren von I. F. Kepler erwähnt (Amerik. P. Nr. 762063, 762064, 768943, 768944), bei dem die Bälle aus Schlauchstücken geformt werden. Diese werden je nach der besonderen Gestalt der Bälle in verschiedener Querschnittsform mit der Schlauchpresse nahtlos hergestellt, in Stücke geschnitten und in metallenen Formen nach Einbringung eines Aufblähmittels gepreßt. Der hierdurch gebildete Hohlkörper erhält seine richtige Form bei der in der üblichen Weise vorgenommenen Vulkanisation.

Wohl die bekannteste Vorrichtung zur maschinellen Herstellung von Bällen ist die Ballmaschine von H. G. Wolcott und J. P. Rider (D. R.-P. Nr. 95304, Brit. P. Nr. 24169 v. J. 1895, Amerik. P. Nr. 551741). Diese Maschine ist vielfach im Gebrauch und hat sich bewährt. Dementsprechend wurde das deutsche Patent während der gesetzlichen Höchstdauer von 15 Jahren aufrecht erhalten, was bekanntlich nur bei wenigen Patenten der Fall ist. Die Fig. 10 zeigt eine Seitenansicht der Ballmaschine, während Fig. 11 einen Vertikalschnitt durch eine der Formen veranschaulicht. Von den zweiteiligen Formen, die in größerer Zahl nebeneinander angeordnet sind, befinden sich die unteren Hälften 2 auf einem festen Tisch 1 und die oberen Formen 3 an einem Gleitkörper 4, der an einer Führung am Maschinengestell 5 auf und abwärts bewegt werden kann. Dies erfolgt durch Kurbeln auf der Welle 7, welche mittels Zugstangen 6 mit dem Gleitkörper 4 verbunden sind. Hinter den Formhälften 2 ist ein in Führungen parallel zu seiner Achse verschiebbares Rohr 3 angeordnet, das eine Anzahl von Hohlnadeln 9 trägt und zwar für jede Form eine. Durch ein Gestänge und einen Fußtritt 10 kann das Rohr 8 derart vorgeschoben werden, daß die Nadeln über den Rand der Formen hinwegtreten, eine Feder zieht die Nadeln stufenweise zurück, sobald eine die Rückbewegung verhindernde Klinke durch Zapfen an dem Rade 11 entsprechend ausgelöst wird. Die durch die Nadeln in die Bälle einzublasende Luft erzeugt eine Luftpumpe 12, als Preßluftbehälter ist der Gestellteil 13 ausgebildet, von hier führt eine biegsame Leitung 14 zu einem umsteuerbaren Ventil 15, das durch einen Arm 16 am Gleitstück 4 gesteuert wird. Die Formhälften 2 und 3 (Fig. 11) sind von Klemmplatten 4 und 6 umgeben, die auf den Formhälften geführt sind und durch Federn 5 derart gehalten werden, daß ihr Klemmrand über den Rand der Formen hinausragt. Der mittlere Teil der Formen wird von je einem zylindrischen Druckstück 7, 8 gebildet, das von einer Feder 10 getragen wird, die es in der Ruhelage soweit vorschiebt, daß sein Rand mit dem äußeren Formrand in gleicher Ebene liegt, so daß die auf die Form aufgelegte Kautschukplatte in der Mitte unterstützt wird.

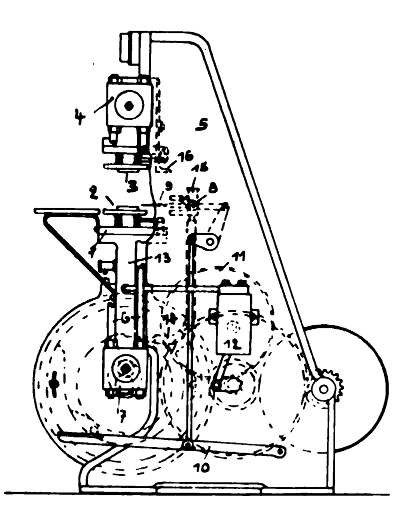


Fig. 10.

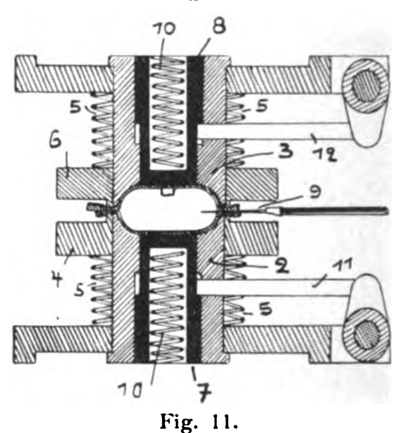


Fig. 11.

Durch die in den Ball gepreßte Druckluft werden die Druckstücke 7, 8 nach außen bewegt und durch Riegel 11, 12 in der Endstellung gehalten, bei welcher die Stücke 7, 8 den Boden der Form bilden. 9 ist die Einblasenadel.

Die Herstellung der Bälle mit dieser Maschine geschieht folgendermaßen. Auf die unteren Formhälften 2 wird eine Kautschukplatte aufgelegt, die alle Formen bedeckt, sodann werden die Nadeln 9 durch Treten auf den Fußtritt 10 (Fig. 10) so weit wie möglich vorgeschoben. Nunmehr bringt man über jeder Formhöhlung auf den Kautschuk das erforderliche Quantum eines Aufblähmittels auf, etwa in Form einer Paste, legt eine zweite Kautschukplatte auf, die der ersten gleicht, nur muß eine von beiden die Verschlußpfropfen tragen und senkt das Gleitstück 4 (Fig. 10), so daß die Klemmplatten 4 und 6 (Fig. 11) aufeinandertreffen und den Kautschuk ringsum festklemmen. Hierauf wird das Ventil 15 derart eingestellt, daß Druckluft aus der Kammer 13 zum Rohr 8 und den Nadeln 9 strömt, den Raum zwischen den eingespannten Kautschukplatten füllt und letztere gegen die Formwandungen preßt. Da die mittleren Teile der Platten durch die Druckstücke 7, 8 (Fig. 11) unterstützt sind, wird eine übermäßige Ausdehnung dieser Teile vermieden. Die Druckstücke werden allmählich zurückgedrängt, bis die Riegel 11, 12 einschnappen und die Teile die Stellung nach Fig. 11 annehmen. Nun werden die Nadeln so weit zurückgezogen, daß sie sich nicht mehr innerhalb der Klemmplatten 4, 6 befinden, aber noch im Kautschuk stecken, das Ventil 15 (Fig. 10) wird derart umgesteuert, daß die Nadeln 9 mit der Außenluft in Verbindung kommen und die Druckluft aus den geformten Bällen entweicht und gleichzeitig wird das Gleitstück 4 (Fig. 10) weiter abwärts bewegt, bis die Formhälften 2, 3 völlig aufeinanderschließen und die Bälle unter scharfer Zusammenpressung der Ränder der Naht aus den Kautschukplatten ausgeschnitten werden. Schließlich wird die obere Formhälfte von der unteren abgehoben, wobei die Riegel 11 und 12 (Fig. 11) zurückgezogen, die Druckstücke 7 und 8 freigegeben und die Bälle aus den Formteilen herausgehoben werden. Alle Teile der Maschine kehren so-



mit wieder in ihre Anfangsstellung zurück, so daß nach Entfernung der geformten Bälle und des von den Kautschukplatten übrig gebliebenen Abfalls die Arbeit fortgesetzt werden kann. Die Maschine arbeitet völlig selbsttätig, sie kann derartig angetrieben werden, daß der Gleitkopf mit der oberen Formhälfte nur so lange in seiner obersten Stellung verbleibt, als zum Entfernen des verarbeiteten und zum Einlegen des neuen Materials erforderlich ist. Die Klemmplatten 4, 6 (Fig. 11) können durch elastische Schnurringe ersetzt werden, die in Ringnuten der Formplatten 2, 3 befestigt sind. Da beim Zurückziehen der Aufblasenadeln die Druckluft nicht vollständig entweicht, sondern der Druck im Ball nur soweit sinkt, daß ein Platzen der Bälle nicht stattfinden kann, macht sich jede Undichtheit der Naht bemerkbar, indem beschädigte Bälle einfallen. Sie können demgemäß vor der Vulkanisation ausgeschieden werden, so daß die Kautschukmasse ohne weiteres wieder verarbeitet werden kann.

Nach einem gänzlich anderen Verfahren arbeitet die Ballmaschine von H. Berstorff und E. Meyer (D. R.-P Nr. 130872, Oesterr. P. Nr. 8576, Brit. P. Nr. 11446 v. J. 1901, Amerik. P. Nr. 689157). Hierbei wird der Ball aus einem zylindrischen Teil gebildet, der oben und unten durch je eine schwach gewölbte Platte abgeschlossen wird. Da zur Verbindung der Platten mit dem Mittelteil an diesem Außenflanschen vorhanden sein müssen, wird der zylindrische Körper aus zwei Platten geformt, die durch Innenflanschen verbunden sind. Ein solcher Körper ist in Figur 12 dargestellt. Der Mittelteil besteht aus zwei Zylindern a, a^0 von der halben Höhe des Ganzen, sie besitzen am einen Ende Innenflanschen zur Verbindung miteinander und am anderen Außenflanschen, an denen die Bodenplatten b, b^0 befestigt sind. Ein derartiger Körper schließt sich mehr an die Kugelgestalt an als die sonst üblichen Ballwerkstücke, so daß eine übermäßige Dehnung einzelner Teile vermieden wird.

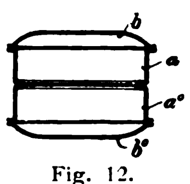
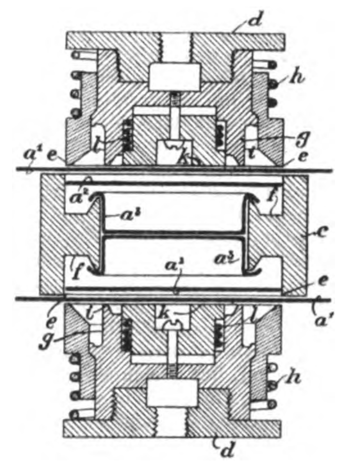
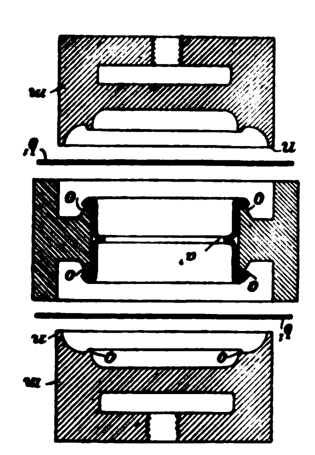


Fig. 12.

Die Herstellung der Werkstücke erfolgt mittels einer Matrize, die abwechselnd mit zwei Paar Stempeln zusammenarbeitet. Das erstere Paar ist aus Fig. 13 zu ersehen, die die Vorrichtung im Vertikalschnitt zeigt Beide Stempel d sind gleich ausgebildet und werden von entgegengesetzten Seiten in die Matrize c hineingedrückt, wozu irgend eine Presse benutzt werden kann. Vorher werden zwei Kautschukplatten a^1 auf und unter die Matrize gelegt und aus diesen schneiden die Kanten e je eine kreisförmige Scheibe a^2 aus. Beim weiteren Eindringen der Stempel in die Matrize schieben diese die ausgestanzten Scheiben a^2 vor sich her, bis die Kanten e sich auf den ringförmigen Boden f aufsetzen. Nunmehr gehen die Stempelteile g allein vorwärts, indem die zwischen ihnen und den äußeren Ringen vorgesehenen Federn h zusammengedrückt werden. Die Scheiben a^2 erhalten demgemäß die Gestalt a^3 und schließlich werden die Bodenteile der gebildeten becherförmigen Stücke durch die nach außen abgeschrägten Kanten i an den


Fig. 13.


Fig. 14.

Rändern zusammengepreßt, gleichzeitig aber aus beiden kreisrunde Stücke herausgeschnitten, da die Kanten i innen scharf ausgebildet sind. Bei der letzten Arbeit der Teile g werden die auszuschneidenden Stücke zwischen den zentralen, auf Federn l ruhenden Kolben k gehalten. Nunmehr werden die Stanzen d aus der Matrize c herausgezogen, so daß nur der zylindrische oben und unten mit Flanschen versehene Ballteil zurückbleibt. Hierauf bringt man auf beide Seiten der Matrize neue Kautschukplatten auf (b^1 Fig. 14) und führt zwei Stempel m ein. Die Kanten n dieser Stempel schneiden zunächst wieder kreisrunde Scheiben aus, die unter dem Druck der im Innern der Matrize eingeschlossenen Luft nach außen gewölbt werden und sodann beim Auftreffen der Kanten o aufeinander mit den Flanschen des zylindrischen Mittelteils durch Pressung verbunden werden. Das Aufblähmittel wird natürlich auf eine der beiden Platten b^1 aufgebracht, von denen eine auch den bekannten Pfropfen trägt. Bei gleichzeitiger Anwendung mehrerer Matrizen und Stempel können auch mehrere Bälle zu gleicher Zeit hergestellt werden. Diese können zufolge der in ihnen eingeschlossenen Luft leicht durch Drücken auf Dichtheit geprüft werden.

(Schluß folgt.)

Referate.

Dr. Gustav Bonwitt, Die Fabrikation photographischer Films (Photographische Industrie 1913, S. 388, 424, 457. Zelluloid-Industrie 1913, S. 155, 165, 171.).

Die Zerbrechlichkeit der photographischen Glasplatten war ein Hauptübelstand für ihre Verwendung in der Photographie; man suchte daher frühzeitig einen transparenten Ersatz zu finden, welcher genügend flexibel und transportfähiger war. So versuchte man Unterlagen aus gehärteter Gelatine, die sogenannten „Gelatoid"- und „Tannalin"-Films, welche von der „Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering" hergestellt wurden, ferner Films aus Glimmer u. a. m. für diese Zwecke zu verwenden. Im Jahre 1881 empfahl Fourtier in der Pariser Photographischen Gesellschaft Unterlagen aus Kollodium bezw. Zelluloid für photographische Zwecke. Es dauerte aber eine geraume Zeit, bis sich die Großindustrie mit Erfolg diesem neuen Fabrikationszweige zuwandte. An erster Stelle ging Amerika vor, wo Carbutt diese Fabrikation einzuführen versuchte, später fabrizierten in England Edwards, sowie Blair, in Deutschland die Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation u. a. m. diesen Artikel. Heutzutage kommen praktisch nur Films aus Zelluloid und Zelluloid-Ersatzstoffen in Frage. Doch finden wir auch hier und da Kollodiumfilms in Anwendung, speziell dort, wo an ihre Reißfähigkeit keine großen Anforderungen gestellt werden. In neuester Zeit geht man aber den Films, welche als Grundsubstanz Nitrozellulose besitzen, arg zu Leibe, weil, wenn sie für Kinozwecke benutzt werden, die große Feuersgefahr, die in der Nitrozellulose steckt, außerordentlich stört. Man nimmt als Ersatz sogenannte „unentflammbare Films", welche in der Hauptsache aus Azetylzellulose bestehen.

Für die Herstellung von Kollodium- und Zelluloid-Films verwendet man eine Nitrozellulose mit einem Gehalt von 11—12 pCt. Stickstoff, welche besonders gut gewaschen sein muß, damit sie sich nicht zersetzt bezw. durch Entwicklung nitroser Dämpfe die photographische Emulsion nicht verschleiert. Als „unentflammbare Films" verwendet man entweder azetonlösliche oder tetrachloraethanlösliche Azetylzellulose, und zwar erstere für zelluloidartige Films, letztere für Unterlagen analog dem Kollodium. Da azetonlösliche Azetylzellulose nicht völlig wasserbeständig ist, so verlängern sich die hiermit hergestellten Films während ihrer Verarbeitung im Entwickler etc. um etwa 1 pCt. Besonders für kinematographische Zwecke ist dies ein großer Uebelstand, wegen der Veränderung der Perforationsab-

stände, weil hierdurch die Abnutzung des Films stark vergrößert wird. Für solche Films muß man eine besondere Apparatur während des Entwicklungs- etc. Prozesses benutzen, die es gestattet, daß beim Trocknen des Films die nötige Kontraktion eintreten kann.

Zur Herstellung der Films verfährt man derart, daß man sie aus Blöcken hobelt oder durch Ausgießen auf provisorische Unterlagen und Verdunstenlassen des Lösungsmittels herstellt. Für Zelluloidfilms verfährt man zur Herstellung des Zelluloidblockes in bekannter Weise. Die Blöcke werden dann mittels einer Hobelmaschine in die gewünschten Dicken geschnitten, wobei mechanische Handfertigkeit eine große Rolle spielt und zu berücksichtigen ist, daß die Blätter durch Trocknen noch einschrumpfen. So vergrößert man z. B. beim Schneiden die $^{8}/_{10}$—$^{5}/_{10}$ mm dicken Folien um etwa $^{5}/_{100}$ mm. Die Arbeitsleistung einer Hobelmaschine ist abhängig von der Stärke der Folien; je dünner die Blätter, um so geringer ist die erzielte Arbeitsleistung. Nach dem Hobeln werden die Folien poliert, indem man sie in Polierkalandern oder Polierpressen bearbeitet. Man erhält so Blätter von 60×130 cm bei deutschen und 51×120 cm bei amerikanischen Produkten; die Dicke schwankt zwischen 0,3 bis 1,54 mm bei Planfilms und 0,1—1,13 mm bei Rollfilms.

Kinofilms und teilweise auch Rollfilms werden nicht nach diesem Verfahren, sondern fast ausschließlich nach dem sogenannten Gießverfahren hergestellt. Zu diesem Zwecke löst man das zerkleinerte Zelluloid, bezw. seine einzelnen Komponenten oder, bei Kollodium und Kollodiumersatzfilms den zu verwendenden Zelluloseester, in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch auf, und vergießt ihn auf provisorische Unterlagen, auf welcher man das Lösungsmittel verdunsten läßt. Als Lösungsmittel benutzt man für Nitrozellulose Gemische von Alkohol-Aether, Amylazetat, Amylalkohol-Aether, Methylalkohol u. a. m. Für Azetylzellulose hat sich als Lösungsmittel am besten Azetylentetrachlorid bewährt, außerdem Azeton, sofern es sich um azetonlösliche Azetylzellulose handelt. Zur Erhöhung der Geschmeidigkeit setzt man noch weichmachende Zusätze hinzu, wie beispielsweise wenige Prozente Rizinusöl und dergleichen mehr.

Die zur Verwendung kommende Gießlösung soll bei gleicher Konzentration möglichst gleiche Viskosität haben. Sie muß vollkommen klar und frei von festen Substanzen sein; auch darf sie unveresterte Baumwollfäden nicht enthalten. Sie ist schwer zu filtrieren, ohne daß neue Verunreinigungen in sie gelangen, aus welchem Grunde man von vornherein möglichst reine und sich klar auflösende Zelluloseester verwenden muß, denn für die praktische Benutzung der Kinofilms ist zu berücksichtigen, daß diese Films mit 200facher Vergrößerung produziert werden, so daß auch die kleinste Unreinlichkeit zu sehen ist. Deshalb sind auch die Gießräume, in welchen diese Apparatur aufgestellt ist, in peinlichster Sauberkeit zu halten. Die Verteilung der Lösung auf die Unterlagen muß eine absolut gleichmäßige sein und geschieht mittels „Gießer", welche keilförmige Gefäße darstellen, aus denen die Lösung durch einen verstellbaren Spalt ausfließt und mittels verstellbarer Abstreichvorrichtung gleichmäßig ausgebreitet wird. Der Gießer selbst ruht auf Rollen, welche entweder zu seiner Fortbewegung auf stillstehender Unterlage oder zum Gleiten bei sich bewegender Gießfläche dient. Auch ist er mit einer Heizvorrichtung versehen. Für die Gießflächen benutzt man, wie bereits angedeutet, zwei verschiedene Prinzipien. Feststehende Gießflächen bestehen meistens aus etwa 5 m langen, fugenlos aneinandergelegten Gießplatten, deren Stoßstellen außerdem noch mit Kitt ausgefüllt werden. Ein absolutes Kachieren der Stoßstellen ist nicht zu erreichen. Auch ist dieses Verfahren zur Erzielung großer Produktionen nicht empfehlenswert, weil hierzu große Räumlichkeiten erforderlich sind, und die Staubfrage eine große Rolle spielt. Ferner ist die genaue Nivellierung vieler hintereinander gelegter Glastafeln sehr schwierig, was beim fertigen Produkt insofern störend empfunden wird, als es sich bei diesen nur um Dicken von 0,1 mm handelt, wobei der geringste Niveauunterschied in der provisorischen Unterlage eine verhältnismäßig beträchtliche Differenz in der Stärke des fertigen Produktes bildet.

Die Glastafeln werden auf gut ausgerichteten Metall- bezw. Holzunterlagen, die durch Querschienen miteinander verbunden sind, und welche durch Mikrometerschrauben zum genauen Justieren der sich sonst durchbiegenden Platten versehen sind, hintereinander gelegt und genau gerichtet. Die Stoßfugen werden, wie oben angedeutet, für jeden Guß verklebt und die Tafeln sorgfältig gesäubert. Der Gießer rollt auf dem Rande und ist durch Zug mittels Schnur oder durch Elekromotor bewegbar.

Um unnötige Staubansammlungen auf der Oberfläche zu vermeiden, werden die bereits begossenen Plattenflächen mit gut schließenden Hauben bedeckt, wodurch ein Ventilationskanal entsteht, welcher mittels eines Exhaustors die verdunstenden flüchtigen Dämpfe absaugt, die eventuell wiedergewonnen werden können. Das ist aber bei diesem Verfahren, infolge der großen Oberfläche und der dabei entstehenden großen Luftverdünnung fast unmöglich. Unterhalb der Glasplatten sind in dem zu einem Kanal ausgebauten Trägersystem geeignete Heizvorrichtungen angebracht, welche ein gleichmäßiges Erwärmen und somit rascheres Verdunsten der Lösung bewirken.

In dem Raum selbst herrscht möglichste Staubfreiheit; und aus diesem Grunde tragen die Arbeiter in manchen Fabriken bastseidene Anzüge. An Stelle des Träger-Unterbaues benutzt man auch solches aus Mauerwerk, welches mit einer vollkommen nivellierten Zementschicht versehen ist. Auf dieser Schicht sind gleich große Kugeln verteilt, auf welche die Glasplatten gelegt werden. An den Enden der Glasplattenreihe befinden sich federnde Vorrichtungen, welche die Glasplatten fest aneinanderdrücken. Hierdurch wird ein Ausfüllen der Stoßfugen auf ein Minimum beschränkt.

Nach dem Erstarren der Lösung, was je nach dem verwendeten Lösungsmittel schnell oder langsam vonstatten geht, wird die Folie von Hand oder auf mechanischem Wege durch geeignete Aufrollvorrichtungen abgehoben; diese laufen ähnlich wie der Gießer auf Rädern an den Tischrändern entlang. Die zum Trocknen benutzte Luft muß aus den bereits mehrfach angegebenen Gründen absolut staubfrei sein, was sehr schwer zu erzielen ist, so daß man dazu überging, die Films auf endlose, sich bewegende Flächen zu gießen.

Zu diesem Zwecke benutzt man Metallbänder, welche über Rollen bezw. Zylinder kleineren Durchmessers geführt werden, und die auf ihrer horizontalen Bahn den Auftrag der Gießmasse erhalten. Diese Bänder bewegen sich mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit, je nach Art des verwendeten Lösungsmittels, sowie nach Dicke der Gießschicht. Die Masse wird durch Wärme und Luftzug getrocknet und im erstarrten Zustande von der Unterlage abgehoben, alsdann passiert sie noch eine Nachtrocknungsvorrichtung, die ebenfalls aus einem endlosen Bande besteht, auf welches der Film lose zu liegen kommt, um so unter steter Spannung abwechselnd auf beiden Seiten getrocknet zu werden. Auch hier muß die Ventilation staubfrei arbeiten. Die Trockentemperatur ist abhängig von der Schichtdicke und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels.

Es ist sehr schwer, das verhältnismäßig lange Unterlagsmaterial vollkommen plan herzustellen, so daß der Film verschieden dick erhalten wird. Man hat aus diesem Grunde diese Art Gießmaschinen verlassen und benutzt für diesen Zweck heute fast ausschließlich große Trommeln. Zuerst waren es die Eastman-Kodak-Gesellschaft in Rochester (Amerika), die Blair-Company in Boston (Amerika) und in Foots Gray (England), sowie die Zelluloid-Company in New York, welche diese Fabrikationsart für Films anwandten. Bei der Herstellung des Zylinders entstehen ebenfalls Schwierigkeiten, sowohl in der Wahl des geeigneten Metalls als auch in einem fugenlosen Aufbringen des Mantelbelags und schließlich in der Erzeugung der Politur. Der Durchmesser des Zylinders hängt von der Art des verwendeten Lösungsmittels, bezw. von seinem Siedepunkt ab, und zwar derart, daß bei niedrigem Siedepunkt die Gießfläche verhältnismäßig klein und somit der Durchmesser ebenfalls klein ist; bei hohem Siedepunkt umgekehrt. Man baut Gießzylinder von 2,75—7 m Durchmesser. Das zur Bekleidung des Zylindermantels benötigte Material muß hart, darf nicht spröde und porös sein, sondern in der ganzen Schicht homogen und somit hochpolierfähig. Hierfür kommt nur Silber oder Nickel in Frage und zwar entweder in massiven Platten oder auf galvanischem Wege niedergeschlagen bezw. nach dem Metallspritzverfahren als Ueberzug aufgetragen. In beiden letzteren Fällen bringt man auf einen gußeisernen Mantelring einen Kupfermantel auf.

Die Herstellung der Films durch Hobeln aus einem Block besitzt dem Gießverfahren gegenüber den außerordentlich großen Vorzug der geringen Herstellungskosten, weil bei letzterem mit einem großen Ueberschuß an Lösungsmittel gearbeitet werden muß, welche nicht, oder höchstens nur zum geringsten Teil wiedergewonnen werden können. 1 kg beiderseits polierter aus Blöcken geschnittener Folien kostet daher etwa 12 Mk., wohingegen 1 kg gegossener Films mit 30 Mk. verkauft wird. Die Manteloberfläche bezw. der ganze Zylinder wird geeignet eingekapselt und die darauf befindliche Gießmasse durch Ventilation und Erwärmen zum Erstarren gebracht. Auch hierbei wird der Film aus oben auseinandergesetzten Gründen einer Nachtrocknung unterzogen.

Verfasser beschreibt nun eine Zylindermaschine, nachdem er vorher eine Bandmaschine wie eine Hobelvorrichtung wiedergegeben und durch Abbildungen erläutert hat. Man hat auch in letzter Zeit Gießzylinder hergestellt, welche auf der Innenseite des Mantels die Gießlösung aufgetragen erhalten, die demnach ohne Speichen waren und sich durch Friktion auf Rollen fortbewegten. Diese Maschinen bewährten sich nicht.

Für Lösungen, welche nicht an der Luft erstarren, sondern erst ausgefällt werden müssen, umgibt man die Gießfläche mit Fällgefäßen, in welche die Flüssigkeit gebracht wird, wie es z. B. Verfasser in seinem Patent 237 151 für Zelluloseazetat angibt. Der erstarrte und getrocknete Film wird zu seiner weiteren Verarbeitung vorpräpariert, um die noch aufzutragende photographische Emulsionsschicht haftend zu machen, dies geschieht entweder durch Auftragen einer Zwischenschicht, welche sowohl die Unterlage löst als auch von der wässerigen Emulsion gelöst wird (z. B. Eisessig-Gelatine), oder durch Verseifen des Films, wie speziell bei Azetylzellulose verfahren wird, wodurch eine Schicht wasserlöslicher Zelluloseester entsteht. Hiernach wird die Unterlage in bekannter Weise mit photographischer Emulsion überzogen und in üblicher Weise getrocknet. Nun werden die Films in die gewünschten Formate geschnitten, und zwar bei Plan- und Rollfilms mittels gewöhnlicher Schneidevorrichtungen, bei Kinofilms durch Rotationsschneidemaschinen. Sodann werden sie, speziell wenn sie kinematographischen Zwecken dienen, genau auf Unsauberkeiten und Unregelmäßigkeiten des Emulsionsauftrages geprüft und die Kinofilms noch perforiert. Letzteres geschieht durch Präzisionsmaschinen, die in regelmäßigen Abständen Löcher in die

Films stanzen. Von einer exakten Perforation ist eine gute Wiedergabe des Bildes auf der Projektionsfläche abhängig.

Verfasser gibt weiter einige Angaben über den Konsum photographischer Films. Er teilt mit, daß sich eine große Industrie mit dieser Fabrikation befaßt und gibt an, daß Plan- und Rollfilms in großem Maßstabe in Deutschland hergestellt, während Kinofilms fast ausschließlich aus Amerika eingeführt werden.

Zum Schluß gibt Verfasser die Namen einiger Films fabrizierender Firmen bekannt und teilt schließlich mit, daß sich ausführlichere Angaben über diesen Gegenstand in seinem Werke: „Das Zelluloid" (Union, Deutsche Verlagsgesellschaft Berlin) befinden, dem auch einige der wiedergegebenen Ausführungen entnommen sind.

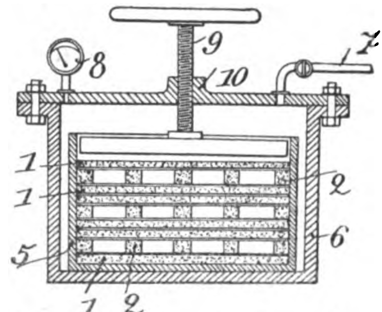
Patent-Bericht.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 261241 vom 20. I. 1912. Willi Ernst Reeser in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung elastischer Stoffe von den Eigenschaften des Kautschuks. Das Verfahren besteht darin, daß man halogenisierte tierische oder pflanzliche Oele oder Fette bei höherer Temperatur mit Schwefel behandelt, wodurch man Produkte erhält, welche sowohl für sich als auch in Mischung mit Kautschuk hochelastische und vollkommen kautschukähnliche Eigenschaften besitzen. Die nach diesem Verfahren hergestellten Stoffe unterscheiden sich wesentlich von denen, die durch Einwirkung von Chlorschwefel auf vegetabilische und animalische Oele oder Fette erhalten werden. Die nach diesem bekannten Verfahren hergestellten Produkte (weiße Faktis) enthalten das Chlor in lockerer Anlagerung (durch Addition), so daß sie in Gummimischungen der Heißvulkanisation nicht ausgesetzt werden können. Im Gegensatze hierzu werden nach dem vorliegenden Verfahren aus halogenisierten Fetten oder Oelen Produkte gewonnen, in welchen sich die Halogene in fester chemischer Bindung befinden, so daß sie im Gemenge mit Kautschuk zur Heißvulkanisation gut geeignet sind. Zur Halogenisierung eignen sich für die bei dem vorliegenden Verfahren in Betracht kommenden Oele oder Fette in erster Linie Chlor und Brom, in einzelnen Fällen auch Jod; die Halogene werden bei gewöhnlicher oder mäßig höherer Temperatur auf die Oele einwirken gelassen, entweder in reinem Zustande oder gelöst in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw. Bei diesem Vorgange wird die entsprechende Halogenwasserstoffsäure abgespalten, die zweckmäßig vor der weiteren Behandlung entfernt wird. Diese Entfernung der Säure kann auf verschiedene Weise geschehen, entweder durch Austreiben mit einem indifferenten gasförmigen Stoff, wie Kohlendioxyd, Stickstoff usw. oder durch Waschen mit Wasser, schließlich auch dadurch, daß man die gebildete Halogenwasserstoffsäure durch Stoffe ausfällt, die mit der Halogenwasserstoffsäure eine in dem Oel unlösliche Verbindung bilden, die man durch Filtration von dem halogenisierten Oele trennt. Falls die Entfernung der Säure durch Fällung geschieht, können als Fällungsmittel z. B. Kalk- oder Barytsalze oder deren Hydrate, Bleisalze oder andere Metallverbindungen gewählt werden, deren Halogensalze in dem Oel unlöslich sind. Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Produkte sind in den üblichen, indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff usw.) in der Kälte unlöslich, erst bei langandauerndem mehrstündigen Kochen tritt allmählich eine geringe Lösung ein. In Wasser, Alkohol, Aether sind sie in der Hitze unlöslich. Sie zeichnen sich durch hohe elastische Eigenschaften aus, sie besitzen große Kohärenz und einen eigenartigen, an Kautschuk erinnernden Geruch. Je nach der Menge des verwendeten Schwefels erhält man mehr oder minder elastische Produkte. Bei geringem Schwefelgehalt überwiegt die Elastizität, bei höherem Schwefelgehalt werden hartgummiartige Produkte gebildet. Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte lassen sich ferner mit Naturkautschuk oder dessen Lösungen vermengen und in üblicher Weise vulkanisieren. Die Produkte des neuen Verfahrens zeichnen sich durch große Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen oder chemischen Einwirkungen aus. Sowohl hohe als niedere Temperaturen beeinflussen deren elastische Eigenschaften nicht. Längeres Erhitzen mit mäßig starken Alkalilösungen verändert die neuen Produkte nicht. Durch Salzsäure werden die Produkte selbst bei längerer Einwirkung nicht verändert, durch verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Produkt in der Kälte nur wenig und ganz allmählich angegriffen. K.

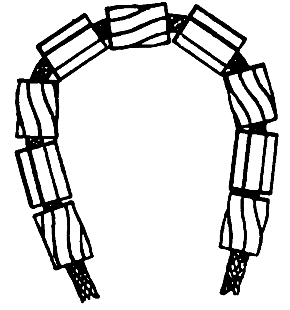
D. R.-Patent Nr. 260916 vom 21. IX. 1912. Dr. Hans Klopstock in Berlin-Wilmersdorf. Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk, von ungesättigten fetten Oelen und deren Derivaten. Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet ein Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk und ungesättigten fetten Oelen mit Selen- oder Tellurhalogenen. Selen- und Tellurhalogene lagern sich an Doppelbindungen an; so gibt Selenchlorür mit Kautschuklösungen eine Fällung. Ebenso lassen sich aus dem Rüböl mit Selen- oder Tellurhalogenen entsprechende Faktis darstellen. Auch die Derivate der ungesättigten Fette, Lecithine usw. lassen sich vulkanisieren. Eine weitere Ausführung des Verfahrens besteht darin, daß die durch Behandlung mit Selenchlorür oder Tellurchlorid entstandenen Verbindungen verseift werden; man erhält so Seifen mit gebundenem Selen oder Tellur, die beispielsweise für pharmazeutische Zwecke, z. B. bei Krebsbehandlung von Bedeutung sind. Beispiel: 100 Teile Rüböl, 100 Teile Benzin, 25 Teile Selenchlorür. Die Arbeitsbedingungen sind dieselben wie bei der Vulkanisation mit Schwefelchlorür. So kann beispielsweise folgendermaßen verfahren werden: Man löst den Kautschuk in Benzin und gibt tropfenweise das Selenchlorür hinzu. Man kann bei gewöhnlicher Zimmertemperatur arbeiten; gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Das Additionsprodukt von Kautschuk mit Selen- oder Tellurhalogenen ist unlöslich in Benzin und fällt deshalb ohne weiteres aus. Analog verläuft die Vulkanisation der fetten Oele. K.

D. R.-Patent Nr. 260956 vom 31. I. 1911. H. Dogny und V. Henri in Paris. Verfahren zur Herstellung zellenhaltiger Kautschukgegenstände aus gelochten und vollen Kautschukplatten, die miteinander zusammengeklebt sind. Gelochte und volle Kautschukplatten werden abwechselnd übereinander angeordnet und an den Rändern vereinigt. Hierauf werden die Körper in eine Form eingebracht, welche luftdicht verschlossen und mit Gas oder Luft gefüllt wird. Dieses Preßgas dringt auch in die Hohlräume des Gegenstandes, worauf er gepreßt und vulkanisiert wird. Die Form 5 mit den aus den Platten 1 und 2 bestehenden Kautschukgegenständen wird beispielsweise in einen



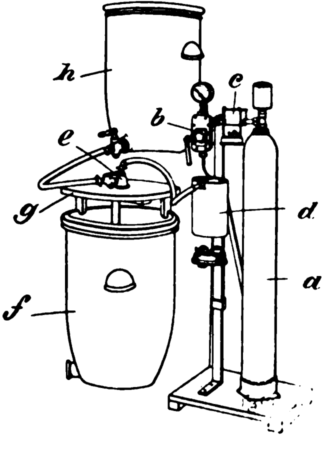
Kessel 6 eingestellt, an dessen Deckel ein Manometer 8, ein Gaszuführungsrohr 7 und eine durch Mutter 10 hindurchgeführte Preßspindel 9 mit in die Form passender Druckplatte vorgesehen sind. Nachdem Druckluft in diesen Kessel eingeleitet ist und die Hohlräume des Gegenstandes angefüllt hat, wird die Presse angezogen und der Kautschuk eine Zeitlang unter Druck gehalten, so daß sich die einzelnen Platten miteinander vereinigen. Hierauf wird der Kessel geöffnet, der Gegenstand herausgenommen und vulkanisiert, oder es wird die Vulkanisation in dem Kessel selbst bewirkt. Um Formveränderungen zu verhindern, kann in jedem Hohlraum eine Kapsel aus schmiegsamem Stoff, beispielweise einer Mischung von Glyzerin und Gelatine angebracht werden, die etwas gehärtet ist, um das Erweichen zu verzögern. H.

D. R.-Patent Nr. 261113 vom 11. X. 1911. Folien- und Flitterfabrik Akt.-Ges. in Hanau a. M. Verfahren zur Herstellung fassonierter Gelatineperlen aus Röhren. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung fassonierter Gelatineperlen und besteht darin, daß Gelatineröhren vor dem Zerteilen durch Ziehen, Hobeln, Fräsen oder eine ähnliche Bearbeitung unter Entfernung des überschüssigen Materials profiliert werden. Die Röhren können während oder nach der Facettierung um ihre Längsachse schraubenförmig verwunden werden, wenn man die Umgestaltung der Oberflächenformen noch weiter durchführen will. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung verschiedenartigster Profilierungen, ohne daß



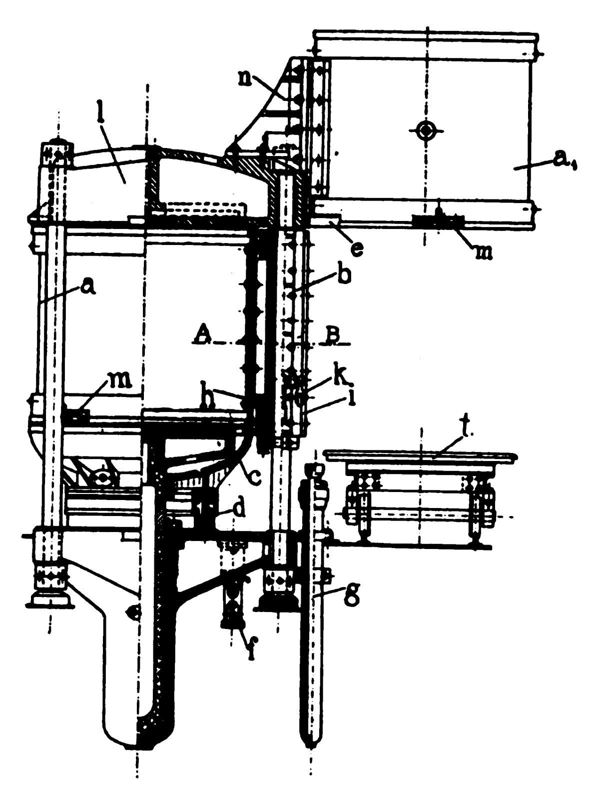
erhebliche Materialverschiebungen nötig sind, wie es bei dem bekannten Walzen und Pressen von Gelatineperlen der Fall ist. H.

D. R.-Patent Nr. 259721 vom 28. VI. 1911. Firma Wilhelm Pahl in Dortmund. Verfahren zum Abscheiden von Kautschuk aus Kautschukmilch. Der Milchsaft wird im Moment des Zusammentreffens mit dem Koaguliergas, z. B. Kohlensäure, durch dieses Gas zu einem Nebel zerstäubt, um eine möglichst innige Mischung von Gas und Milchsaft zu erzielen. Der hierbei benutzte Apparat besteht aus der Gasflasche, einem Behälter für den Milchsaft und einem zweiten Behälter, in welchen der durch das Koagulationsgas mit Hilfe der gasförmigen Kohlensäure koagulierte Gummi fällt. Die Gasflasche a ist mit einem Ventil b und zwei Wärmeapparaten c und d versehen für den Fall, daß das Gas bei dem Durchströmen angewärmt werden soll. Eine Verbindung führt die gasförmige Kohlensäure von dem Wärmeapparat d nach dem injektorartigen Zerstäubungsapparat e, der in einem auf dem Behälter f angebrachten Deckel g sitzt. Fraglicher Zerstäubungsapparat besteht im wesentlichen aus einem mittleren Rohre zur Zuleitung des Koagulationsgases und wird von einem äußeren Rohr umgeben, welches zur Zuleitung des Milchsaftes dient. Letzterer be-



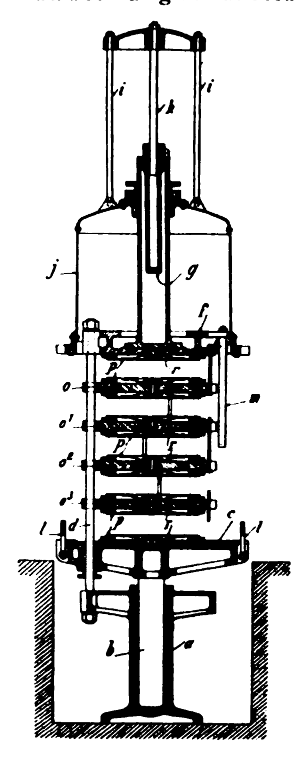
findet sich zweckmäßig in einem hochstehenden Behälter h, der mit einer seitlichen Zuführungsöffnung des Zerstäubungsapparates durch einen Schlauch o. dergl. in Verbindung steht. Das Koagulationsgas strömt also nach Passieren der Wärmeapparate c und d in den Zerstäubungsapparat e in dem Deckel g des zweckmäßig tiefstehenden Behälters, in welchen der durch das Koagulationsgas koagulierte Gummi fällt, und reißt injektorartig Milchsaft aus dem oberen Behälter h mit. Im Momente des Zusammentreffens von Koagulationsgas und Milchsaft wird letzterer äußerst fein zerstäubt, so daß hierdurch eine vollständige Koagulation herbeigeführt wird. H.

D. R.-Patent Nr. 259720 vom 3. II. 1911. Paul Beer in Berlin-Schöneberg. Kesselpresse, besonders zum Vulkanisieren von Gummi. Der Kesselmantel ist unabhängig vom Kesselboden und -deckel ausfahrbar eingerichtet und kann daher mit Hilfe eines lösbaren Zwischenbodens außerhalb der Presse beschickt und entleert werden. Der Kesselmantel a der Presse ist in einer Schlittenführung h an dem auf Kugellagern um eine Säule der Presse drehbaren Rohr b auf und ab verschiebbar. Die Presse erhält zweckmäßig nicht mehr als drei Säulen. Der Kesselmantel ruht auf dem den Preßtisch umschließenden Kesselboden c, der sich auf den Kolben einer ringförmigen Wasserdruckpresse d stützt. Der Preßraum

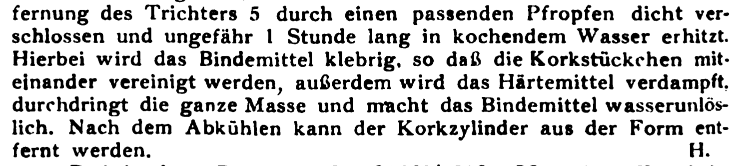


der Presse d wird von einer Niederdruckwasserleitung gespeist und steht außerdem mit der Hochdruckseite eines Druckmultiplikators f in Verbindung. Die Niederdruckseite des Druckmultiplikators steht unter dem Druck des in den Kessel einzuführenden Dampfes. Der Dampf wird dem Kessel ebenso wie das gelegentlich erforderliche Kühlwasser durch den Kopf l der Presse zugeführt; das entstehende Kondenswasser und das Kühlwasser werden an der tiefsten Stelle des Kesselbodens abgeführt. Eine Verriegelungevorrichtung gestattet, den Kesselboden c in seiner höchsten Stellung zu verriegeln. Dadurch wird verhindert, daß der Dampf aus dem Kessel ausströmt, wenn die Presse d plötzlich unwirksam wird. Zwischen dem Ringzylinder der Presse d und dem Kopf des Preßstempels dieser Presse sind zwei konzentrische drehbare Ringe angebracht, die mit schräg begrenzten Knaggen zu gleichartigen Knaggen an dem Kopf passen. Mittels eines Hebels, der um eine in dem Preßstempel der Presse d gelagerte Achse drehbar ist, können die Ringe verdreht werden. Diese Verriegelung kann im Betriebe bei steigendem Innendruck im Dampfraum fester angezogen werden. Das Rohr b hat eine zweite Schlittenführung i der ersten (h) gegenüber. An dieser bewegt sich ein zweiter Kesselmantel a'. Die Fortsetzung der zweiten Sehlittenführung i nach oben bildet eine gleichartige, am Kopf l der Presse fest angebrachte Schlittenführung n. Riegel k dienen dazu, die Kesselmäntel a und a' an den Führungen h, i und n festzuhalten. Ein federnder Stift hält auch die Führungen h oder i genau unter der Führung n fest. Unter den in der Führung n oder i hängenden Kesselmantel a' kann auf einem Schienenwagen eine Platte t gebracht werden, von der zwei Stück zur Maschine gehören. Wird der Kesselmantel auf diese Platte t gesenkt, so kann sie von den federnden Greifern m erfaßt und an dem Kesselmantel festgehalten werden, in dessen Oeffnung sie hineinpaßt. Zum Heben und Senken des Kesselmantels dient dabei eine dem Knaggen e entsprechend angebrachte kleinere Wasserdruckpresse g. Die beiden Kesselmäntel a und a' sind einander vollständig gleich. H.

D. R.-Patent Nr. 260196 vom 3. IX. 1911. Société A. Olier & Cie. in Clermont-Ferrand, Frankreich. Vulkanisierpresse mit mehreren übereinander angeordneten Zwischenplatten. Die Presse besteht aus einem hydraulischen Druckzylinder a, in dem ein Kolben b arbeitet, der die untere Platte c der Presse trägt. Diese Platte kann durch den Kolben in lotrechter Richtung verschoben werden, wobei sie auf den Stangen d der Presse geführt wird, welche die obere feststehende Platte f der Presse mit dem Druckzylinder a verbinden. Die Platte f trägt eine hydraulische Druckvorrichtung mit Zylinder g und Kolben h, der durch Stangen i mit dem Kessel j verbunden ist, der zur Aufnahme des Dampfes dient und lotrecht verschoben werden kann. Wenn der Kessel auf die untere Platte c herabgelassen ist, kann er auf ihr durch Klappschrauben l befestigt werden. Er wird bei seiner Bewegung durch die Stange m geführt. An der oberen Platte f sind mittels Schraubenbolzen vier Zwischenplatten o, o^1, o^2, o^3 aufgehängt, die untereinander durch Bolzen verbunden sind und auf deren oberen und unteren Flächen die Formen p befestigt sind, die zwischen sich die Kerne q der Radreifenbandagen aufnehmen. Auf den Flächen dieser Zwischenplatten und der Unterplatte c sowie unter der oberen Platte f sind federnde Ringscheiben r angeordnet, die bestrebt sind, die Kerne von den Formplatten fortzubewegen. In dieser Federanordnung wird die Erfindung gesehen. H.



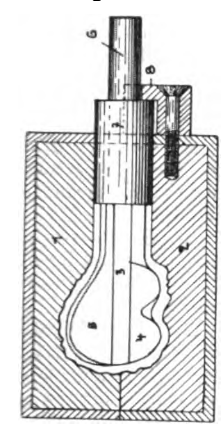
Britisches Patent Nr. 22437 vom Jahre 1912. Samuel Canedo Bond in Wilmington (Delaware). Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Korkmasse. Granulierter Kork von etwa 1—3 mm Korngröße wird mit einem Bindemittel vermischt, das aus zwei Teilen Wasser, einem Teil Leim und zwei Teilen Glyzerin besteht. Diese Stoffe werden soweit erhitzt, daß auch der Leim flüssig ist und gut miteinander vermischt. Auf etwa 1000 g Kork gibt man 750 ccm Bindemittel und rührt das Ganze sorgfältig durcheinander. Hierauf läßt man die Masse ungefähr 24 Stunden unter Luftabschluß liegen, wodurch das Bindemittel gelatiniert und fügt eine kleine Menge eines Koaguliermittels, z. B. Formalin, hinzu. Nunmehr wird die Masse unter mässigem Druck in Formen gefüllt, wozu folgende Einrichtung benutzt wird. Ein zylindrisches Formrohr 1 ruht mit dem unteren durch einen Pfropfen 2 verschlossenen Ende auf einem Block 3, wird am oberen Ende durch einen Ring 4 gehalten und trägt einen Trichte 5 zum Einfüllen der Korkmasse. An einer gleichachsig mit dem Rohr 1 angeordneten Stange 6, die in einer Führung 8 geführt und durch ein Gewicht 7 belastet ist, sitzt ein konischer Stampfer 9, der mit Rinnen versehen ist, so daß die Korkmasse bei der Aufwärtsbewegung des Stampfers an diesem vorbei in die Form gelangen kann. Die Stange 6 wird mittels einer Klemmplatte 10 angehoben, da diese sich an der Stange Nach festklemmt, sobald der Hebedaumen 11 nach oben gedreht wird. Nach einem gewissen Hube gibt der Daumen die Platte 10 und damit die Stange 6 frei und diese fällt unter der Wirkung des Gewichts 7 frei herab, so daß der Stampfer 9 die in der Form befindliche Masse unter mäßigem Druck zusammenpreßt. Die Platte 10 legt sich während dieser Bewegung auf das Lager 12 auf und läßt die Stange 6 frei hindurchtreten. Ist die Form gefüllt, dann wird sie nach Entfernung des Trichters 5 durch einen passenden Pfropfen dicht verschlossen und ungefähr 1 Stunde lang in kochendem Wasser erhitzt. Hierbei wird das Bindemittel klebrig, so daß die Korkstückchen miteinander vereinigt werden, außerdem wird das Härtemittel verdampft, durchdringt die ganze Masse und macht das Bindemittel wasserunlöslich. Nach dem Abkühlen kann der Korkzylinder aus der Form entfernt werden. H.



Britisches Patent Nr. 24838/1912. Maurice Kind in Camden (New Jersey). Apparat zum Kühlen von verflüssigten, festen Stoffen wie Gelatine und dergl. und zum Zerschneiden der erhaltenen festen Körper. Der Apparat besteht aus einem in einem geschlossenen Kühler befindlichen Band, auf das die flüssige Masse kontinuierlich aufgebracht wird, und einer Schneide- sowie Trockenvorrichtung. K.



Britisches Patent Nr. 17147 vom Jahre 1912. Judson Styles Snyder in Northport (New-York). Form zur Herstellung hohler Gegenstände aus plastischen Stoffen.



Die Form, welche in erster Linie zur Herstellung von Puppenköpfen aus plastischen Stoffen bestimmt ist, besteht aus zwei Platten 1 und 2 und einem zerlegbaren Kern. Dieser wird aus einer Stange 6 gebildet, die von vier kreuzförmig angeordneten Stücken 3 und 4 zwischen diesen befindlichen Teilen 4, 5 von sektorförmigem Querschnitt umgeben ist. Die acht Außenteile sowohl wie die zylindrische mittlere Stange 6 sind am unteren Ende mit Gewinde versehen, auf das eine Muffe 7 mit entsprechendem Innengewinde aufgeschraubt werden kann, wodurch alle Teile zusammengehalten werden. Die Muffe 7 legt sich gegen ein an der Platte 2 festgeschraubtes Widerlager 8, so daß der Kern beim Schließen der mit Masse gefüllten Form nicht herausgedrückt werden kann. Ist die Masse erstarrt, dann wird die Stange 6 herausgeschraubt, ebenso die Muffe 7 und nunmehr einer der Teile 3 in den durch Entfernung der Stange 6 freigewordenen Raum hineingedrückt und aus dem Gegenstand herausgezogen. In gleicher Weise können sodann die übrigen Kernteile entfernt werden. H.

Britisches Patent Nr. 11406/1912. Fredrick Bartley Ellis, Ernest Reeve und John Patrick O'Neill in Stoke-on-Trent. Kautschukmasse. Man mischt 25 Teile Bienenwachs, 25 Teile (gelösten) Kautschuk, 25 Teile rohes Leinöl und 25 Teile Bitumen und erhitzt das Gemisch. Das Produkt eignet sich zum Ueberziehen elektrischer Leitungen. K.

Britisches Patent Nr. 5667/1912. Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Substanzen. Butadien oder eines seiner Homologen wird mit einer organo-metallischen Alkaliverbindung (Doppelverbindung von Zinkaethyl und Natriumaethyl) behandelt. K.

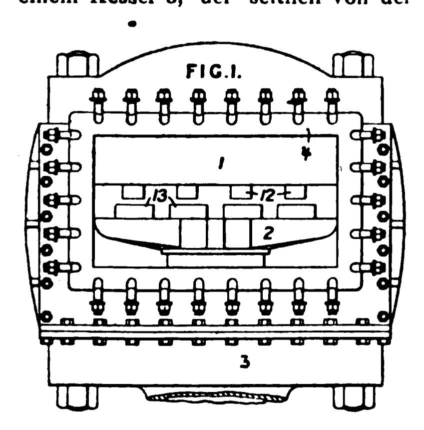
Britisches Patent Nr. 26935/1911. Zacharias Olsson in Hampton Hill (Middlesex). Verfahren zur Herstellung elastischer Stoffe. Man verleibt faserige Stoffe (Zellulose, Haar, gesponnenes Glas oder dgl.) einem Gemisch von Gelatine und Glyzerin ein und fügt dem Gemisch Bichromat und einen opaken Farbstoff zu. Eventuell kann ein Mineralöl und ein Kohlehydrat (Dextrin, Zucker, Stärke) dem Gemisch zugesetzt werden. K.

Britisches Patent Nr. 1599/1912. Louis Collardon in London. Plastische Massen. Zellulosexanthogenat wird mit einem geringen Ueberschuß an harzigem Kautschuk gemischt, gedämpft und gewaschen. K.

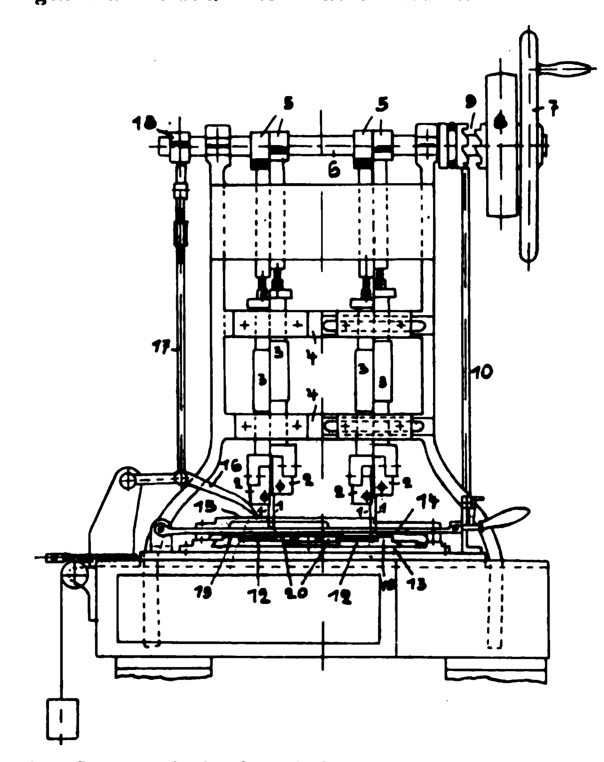
Britisches Patent Nr. 1598/1912. Louis Collardon in London. Plastische Massen. Man verleibt dem Zellulosexanthogenat Kondensationsprodukte aus Phenol oder Kresol und Formaldehyd ein und entfernt die Alkali- und Schwefelverbindungen aus dem erhaltenen Produkt durch Dämpfen und Waschen. K.

Britisches Patent Nr. 3929 vom Jahre 1912. Jaques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges. Gießtrichter zur Herstellung von Zellulosefilms. Die Breite der Gießschlitzes kann durch zwei Flachschieber genau eingestellt werden, die durch einen Schneckenradantrieb gemeinsam verschoben werden. H.

Britisches Patent Nr. 1049 vom Jahre 1912. Herbert Webb in London. Kesselpresse. Die Presse befindet sich in einem Kessel 3, der seitlich von der festen Preßplatte 1 und der beweglichen Platte 2 mit rechteckigen Oeffnungen versehen ist, welche durch an den Flanschen 4 mittelst Klappschrauben zu befestigten Dekkeln verschlossen werden. Auf der Platte 2 sind Formen 13 angeordnet und an der Platte 1 hierzu passende Stempel 12. Nach dem Einfüllen pulverisierten Altkautschuks in die Formen, wird der Kessel geschlossen und die Platte 2 nach oben bewegt, gleichzeitig aber aus dem Kessel die Luft abgesaugt. Ist die Masse durch Eindringen der Stempel 12 in die Formen 13 in der erforderlichen Weise zusammengepreßt, dann wird Dampf in den Kessel gelassen und der Kautschuk erhitzt. Endlich leitet man kaltes Wasser in den Kessel und läßt die Formen unter Druck abkühlen, worauf nach dem Ablassen des Wassers und Oeffnen des Kessels die fertigen Gegenstände aus den Formen entnommen werden können. H.



Französisches Patent Nr. 451173 Jean-Justin Danty in Frankreich. Doubliermaschine zur Herstellung von Staubkämmen. Stanzmesser 1 sind an Platten 2 befestigt, welche von Kolben 3 getragen werden, die in Führungen 4 seitlich verschiebbar sind und mittelst Daumenscheiben 5 auf der Welle 6 in regelmäßigen Zeiträumen abwärts bewegt werden, während sie durch Federn wieder angehoben und in Berührung mit den Daumenscheiben 5 gehalten werden. Die Welle 6 wird durch ein Handrad 7

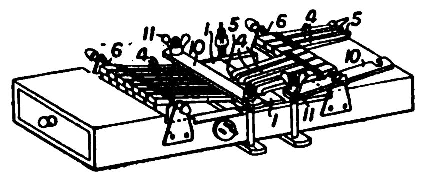


oder eine Riemenscheibe 8 gedreht, im letzteren Falle wird eine Kupplung 9 mittelst eines Hebels 10 ausgerückt, sobald die Zähne eines Kammes ausgestanzt sind. Die Materialplatten 12, aus denen die Kämme hergestellt werden, sind auf einem Schlitten 13 mittelst einer Klemmleiste 14 und zwischen Platten 19, 20, von denen letztere unter Federwirkung stehen, festgespannt. Der Schlitten wird, während die Messer aufwärts bewegt werden, entsprechend der Zahnbreite der Kämme verschoben, indem eine Klinke 16, die durch einen vom Daumen 18 angetriebenen Hebel 17 bewegt wird, die auf dem Schlitten sitzende Zahnstange um einen Zahn verschiebt. Nach Fertigstellung einer Zahnreihe wird der Schlitten 13 senkrecht zur Schaltbewegung um die Kammbreite verstellt, was durch einen federnden Stift gesichert wird, der in passende Löcher an dem Schlitten eingreift. Außerdem muß der Schlitten noch um die ganze Schaltstrecke zurückgeschoben werden. Je nach der Zahl der an der Maschine vorgesehenen Messerpaare können mehrere Kämme in einem Arbeitsgange ausgestanzt werden. H.

Französisches Patent Nr. 452432. Société anonyme Le Camphre. Neues Verfahren zur Herstellung plastischer Massen und unentzündbarer Films. Man verwendet die Halogenderivate eventuell in Gegenwart von Phenolen oder ihrer Derivate als plastisch machende und lösende Mittel für Zelluloseester. K.

Französisches Patent Nr. 452482. Orrin Artimus Wheeler, Edward David Löwenthal und Berthold Löwenthal. Verfahren zur Verwertung von Kautschukabfällen. Zellulosehaltige Kautschukabfälle werden in gepulvertem Zustande mit einem Zellulose-Lösemittel (Natronlauge) behandelt, und alsdann der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und derjenigen von Hitze in einem Papinschen Topf ausgesetzt. K.

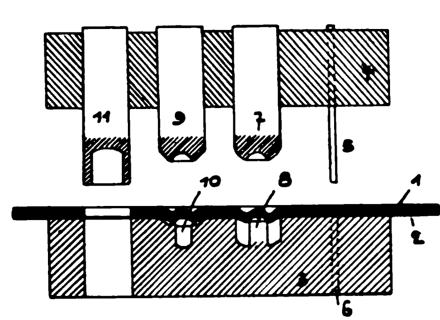
Französisches Patent Nr. 450667, Neville Ivens Spriggs in England. Vulkanisiervorrichtung zum Ausbessern von Kautschukgegenständen. Ueber einer Platte 1, die mittels eines elektrischen Heizwiderstandes geheizt werden kann, ist eine Anzahl von Armen 4 um Stangen 6 drehbar gelagert. Diese Arme können mit ihren flachen Enden 5 gegen die Platte 1 gedrückt werden, indem über die Arme gelegte Platten 10 mittels Schrauben 11 angepreßt werden. Die Einrichtung kann jedoch auch so getroffen werden, daß jeder Arm für sich angedrückt wird. Bei der Benutzung der Vorrichtung zum Ausbessern von Kautschukhandschuhen, wozu sie in erster Linie bestimmt ist, werden die Finger der Handschuhe auf die einzelnen Arme aufgezogen, nachdem auf die beschädigten Stellen, die meist an den Fingerspitzen liegen, Flicken aufgesetzt sind. Die Arme werden sodann gegen die Platte 1 gepreßt und die Flicken durch Heizung der Platte mittelst elektrischen Stromes anvulkanisiert. H.



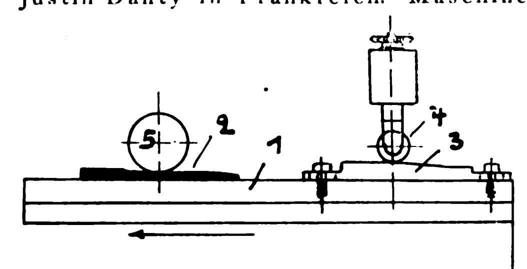
Französisches Patent Nr. 452579. Gaston Frétard. Verfahren zur Herstellung einer plastischen, kautschukähnlichen Masse Man mischt 1000 g eines vegetabilischen Oeles mit 1—2 g unverbrennlicher Zellulose und 6—10 g Harzgummi und gibt dann 60—80%, Petroleum und Schwefelchlorür zu, mischt das Ganze energisch, neutralisiert alsdann mit 150—200 g Magnesia und setzt eine neue Menge Petroleum und Schwefelchlorür zu. K.

Französisches Patent Nr. 452324. Maran geb. Marie Louise Poresseau. Verfahren zur Herstellung und Verwendung eines gegen Hitze, Kälte, Wasser und dergl. beständigen Produktes. Leim oder andere gelatinöse, chemische Produkte werden mit unlöslich machenden und härtenden Alkoholen und weich machenden Stoffen wie Glyzerin und dergl. behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 449312. Société J. Veyrier & E. Dannhauser in Frankreich. Gelatineflitter und Verfahren zu seiner Herstellung. Der Flitter besteht aus einem zweckmäßig geprägten Gelatinekörper, der mit einer oder mehreren Metallauflagen versehen ist. Diese können verschiedener Gestalt sein, beispielweise facettiert, und aus farbigen oder spiegelnden Metallfolien bestehen. Zur Herstellung solcher Flitter wird eine Gelatineplatte 1 auf eine Metallfolie 2 gelegt und mit dieser zwischen einer festen Platte 3 und einer beweglichen mit den erforderlichen Werkzeugen besetzten Platte 4 absatzweise hindurchbewegt. Hierbei stanzen Stempel 5, die mit Bohrungen 6 zusammenarbeiten, die Annählöcher für die Flitter aus, nach einem Vorschub wird zwischen den Stempeln 7 und 8 eine Metallschüssel aus der Folie ausgestanzt und in die gleichzeitig geprägte Gelatine eingedrückt, mittels der Stempel 9 und 10 wird nach einem weiteren Vorschub die Gelatine um den Rand der Metallauflage herumgepreßt und schließlich stanzt der Stempel 11 den fertigen Flitter aus der Materialplatte heraus. Die Werkzeuge sind natürlich je nach der Gestalt des herzustellenden Gegenstandes verschieden, sie werden vorteilhaft in mehreren Reihen nebeneinander angeordnet, so daß bei jedem Stanzhube eine Anzahl Flitter erzeugt wird. H.



Französisches Zusatzpatent Nr. 405857/16467. Jean-Justin Danty in Frankreich. Maschine zum Anspitzen von Kammzähnen. Die Platte 1, auf der das Kammwerkstück 2 festgespannt ist, trägt eine der Kammgestalt entsprechende Schablone 3, über der eine einstellbare Rolle 4 vorgesehen ist. Wird bei der Verschiebung der Platte 1 in der Pfeilrichtung die Schablone beständig an die Rolle 4 angedrückt, dann spitzt der Fräser 5 die Kammzähne genau nach der Schablone an. H.



Wirtschaftliche Rundschau.

Textilose. Für diesen Jute-Ersatzstoff herrscht eine eifrige Tätigkeit und werden fortwährend neue Gesellschaften ins Leben gerufen. Eine aus Italienern und Engländern bestehende Gruppe errichtet in Brasilien und Argentinien große Fabriken, während die schon bestehenden französischen, spanischen, belgischen und italienischen Gesellschaften erhebliche Betriebserweiterungen planen. Auch für die Balkanstaaten ist die Errichtung einer Textilosefabrik beabsichtigt. — Für Deutschland westlich der Elbe (mit Ausnahme des Königreichs Sachsen) wurde mit einem Kapital von 750000 Mk. die Firma Westdeutsches Textilosewerk G. m. b. H. in Berlin begründet; Geschäftsführer sind R. Gravenstein und Th. Götzelmann. Als Einlage auf das Stammkapital wird in die Gesellschaft eingebracht von der Gesellschafterin Textilose Gesellschaft mit beschränkter Haftung mit dem Sitze in Berlin die durch sie von Herrn Emil Claviez zu Adorf (Vogtland) erworbene Lizenzberechtigung für die ihm erteilten Deutschen Reichspatente Nr. 181, 585, 186, 575, 216, 205, 224, 420 für das Gebiet Deutschland westlich der Elbe mit Ausnahme des Königreichs Sachsen bis zu einer jährlichen Erzeugung von 1 Million Kilo, sowie durch Einräumung des Mitbenutzungsrechts der geschützten Worte „Textilose" und „Xylolin", wofür ein Wert von 300000 Mk. festgesetzt ist, unter Anrechnung in dieser Höhe auf deren Stammeinlage.

Die **Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik** in Mannheim, die mit einem Aktienkapital von 3 Mill. Mark arbeitet, erzielte im Jahre 1912 einen Reingewinn von 2635213 Mk. (i. V. 2469050 Mk.), woraus eine Dividende von 30% (wie im Vorjahre) verteilt wird. Die Gesellschaft arbeitet hauptsächlich für den Export nach Asien.

Plauener Kunstseidefabrik, A.-G. Die Generalversammlung beschloß, den durch Herabsetzung des Grundkapitals buchmäßig erzielten Ueberschuß von 122063 Mk. als Saldovortrag auf dem Sanierungskonto zu belassen. Die Sanierung ist als endgültig erfolgt anzusehen. Die Warenproduktion, die jetzt etwas über ein Fünftel der betriebstechnisch vorgesehenen, täglichen Höchstleistung erreicht hat, wird bis Ende des Jahres die volle vorgesehene Höhe erreichen, sobald alle Arbeiter und Arbeiterinnen eingelernt sind.

Bei der **Hanauer Kunstseidefabrik, A.-G. in Groß-Auheim** (bei Hanau), wurde laut Eintragung in das Handelsregister das Grundkapital um 750000 Mk. erhöht und um 1466000 Mk. herabgesetzt, so daß dieses jetzt 1784000 Mk. beträgt, davon sind 1034000 Mk. Stammaktien und 750000 Mk. Vorzugsaktien. Die Vorzugsaktien sollen zum Kurse von 103% nebst 4% Stückzinsen ausgegeben werden.

Der Abschluß der zur Verwertung der Rud. Linkmeyerschen Patente gegründeten **Glanzfäden A.-G. in Berlin** für das zweite Betriebsjahr ergibt nach Mk. 72290 (i. V. Mk. 56015) Abschreibungen einen neuen Verlust von Mk. 244671 (Mk. 43147), um den die Unterbilanz auf Mk. 299735 steigt bei Mk. 1 Million Kapital Die Patente sind mit unverändert Mark 410000 bewertet. Kreditoren hatten Mk. 490697 (Mk. 120631) zu fordern.

Die **Société pour la fabrication des Matières Plastiques**, eine Filiale der Société Centrale de Dynamite, wird ihr Kapital von Frs. 1½ auf 2 Mill. erhöhen durch Ausgabe von 5000 neuen Frs. 100 Aktien, wovon 4000 unter Verrechnung zu Frs. 251 zur Uebernahme des gesamten Aktiva der Cie, française du Celluloïd (Kap. Frs. 3 Mill.) dienen werden.

Kunstseide in Belgien. Belgien hat vier bedeutende Kunstseidefabriken; diejenigen in Tubize und in Obourg arbeiten nach dem Chardonnet-Verfahren, die in Maransart hat ein eigenes Verfahren, während die zu Alost das Viskose-Verfahren anwendet. Im allgemeinen sind die Betriebsresultate dieser Unternehmungen sehr gut. — Die beiden nach dem Kollodiumverfahren arbeitenden Fabriken benötigen große Mengen Aether, der früher von der Kgl. Pulverfabrik Wetteren bezogen wurde; neuerdings hat Obourg eine eigene Aetherfabrik errichtet.

Kunstseidefabrik Viskosa in St. Petersburg und Moskau. Das Geschäftsjahr 1912 ergab einen Reingewinn von 322989 Rubel, aus dem 10 pCt. Dividende verteilt werden.

Einfuhr von Linoleum nach Siam. Die Einfuhr von Linoleum nach Bangkok betrug im Jahre 1910/11 für 67611 Tikal (= Mk 2,49)
„ „ 1911/12 „ 108311 „

Von letzterem Betrag entfielen auf England: 80133
Deutschland: 4162
Belgien: 3202.

Der Einfuhrzoll beträgt 3 Prozent vom Wert.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. (Fortsetzung.)

Bulgarien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Bulgarien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
217	Chemisch bereitete Nährmittel	Dz.	6	2	18	15
		Wert	5	1	9	15
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	19	15	18	16
		Wert	7	6	6	6
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	8	2	2	—
		Wert	10	2	2	—
386	Künstliche Balsame	Dz.	63	72	79	37
		Wert	14	19	21	10
414	Kunstwolle	Dz.	524	225	576	53
		Wert	91	39	80	4
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt	Dz.	32	33	15	28
		Wert	8	8	3	6
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	48	101	5	21
		Wert	9	17	1	4
505b	—: andere als grobe	Dz.	75	31	29	1
		Wert	13	5	7	0
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	145	177	20	15
		Wert	8	10	1	1
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	43	72	32	12
		Wert	4	5	2	1
521b	Gummiwäsche	Dz.	5	10	10	1
		Wert	4	8	6	1
523	Künstliche Blumen	Dz.	6	6	7	3
		Wert	21	24	31	18
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweitig nicht genannt	Dz.	17	18	14	11
		Wert	18	14	11	9



Griechenland.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Griechenland:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	10	14	12	10
		Wert	5	6	4	5
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	6	3	13	34
		Wert	2	2	5	14
386	Künstliche Balsame	Dz.	31	34	28	23
		Wert	12	9	8	6
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt	Dz.	17	12	33	6
		Wert	5	3	7	1
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	22	9	8	44
		Wert	4	2	2	9
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweitig nicht genannt	Dz.	19	13	10	14
		Wert	13	10	8	11

Türkei in Europa.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach der europäischen Türkei.

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	17	28	29	51
		Wert	7	9	9	23
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	204	130	153	195
		Wert	81	81	55	78
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	104	47	39	29
		Wert	140	56	39	33
386	Künstliche Balsame	Dz.	71	133	116	74
		Wert	27	36	31	20
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	147	59	107	39
		Wert	46	17	22	8
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	151	1086	1164	59
		Wert	10	53	66	3
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	128	347	167	—
		Wert	8	20	9	—
509	—: mehrfarb., auch bedruckt	Dz.	82	152	150	74
		Wert	7	11	11	5
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz	504	34	12	7
		Wert	197	11	3	2
521b	Gummiwäsche	Dz.	54	111	45	15
		Wert	41	78	28	12
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	222	60	8	12
		Wert	91	28	3	5
523	Künstliche Blumen	Dz.	11	13	10	7
		Wert	13	12	11	9
601	Elfenbeinplatten oder -stücke, Nachahmungen davon	Dz.	3	4	12	1
		Wert	8	9	28	2
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	38	49	30	25
		Wert	16	21	14	11
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweitig nicht genannt	Dz.	109	144	95	54
		Wert	74	108	76	43

Türkei in Asien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach der asiatischen Türkei:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	12	35	21	8
		Wert	6	13	6	4
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	12	15	10	4
		Wert	6	4	5	4
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	129	69	77	49
		Wert	46	42	28	20
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	29	13	5	6
		Wert	46	16	5	7
386	Künstliche Balsame	Dz.	28	49	36	26
		Wert	10	13	10	7
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn usw. wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	6	25	33	16
		Wert	2	6	7	3
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	43	125	—	17
		Wert	3	6	—	1
521b	Gummiwäsche	Dz.	12	13	8	1
		Wert	9	8	5	1
523	Künstliche Blumen	Dz.	8	7	2	6
		Wert	6	6	5	6
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweitig nicht genannt	Dz.	49	47	41	25
		Wert	35	35	33	20

Dänemark.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Dänemark:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	36	19	35	53
		Wert	22	10	18	53
362	Künstliche Düngemittel: Superphosphate	Dz.	9736	7733	10121	6573
		Wert	56	43	61	41
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	19123	5719	119	355
		Wert	1243	343	6	18
386	Künstliche Balsame	Dz.	105	41	64	47
		Wert	42	21	32	24
414	Kunstwolle	Dz.	71	199	131	152
		Wert	6	18	11	11
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweitig nicht genannt	Dz.	84	53	37	44
		Wert	84	48	37	44

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Dänemark

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	110	100	91	114
		Wert	7	7	9	9
99	Kampfer	Dz.	40	52	53	46
		Wert	15	19	16	21
205	Kunstbutter usw.	Dz	16654	3321	14	510
		Wert	1560	315	1	59
207	Kunstspeisefett	Dz.	—	—	4	1798
		Wert	—	—	1	153
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	35	43	41	70
		Wert	14	12	21	70
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz	266	478	375	490
		Wert	101	165	135	196
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	47	31	99	29
		Wert	5	4	7	3
298c	Künstliche Tonerde usw.	Dz.	509	717	134	255
		Wert	9	12	2	6
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	33	38	26	39
		Wert	39	46	26	44
359a	Künstliche Düngemittel: künstlicher Guano	Dz.	426	189	3030	326
		Wert	4	2	21	2
362	—: Superphosphate	Dz.	177821	186721	265311	256299
		Wert	1277	1074	1592	1640
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	224	38	36	39
		Wert	24	2	2	2
386	Künstliche Balsame usw.	Dz.	54	53	57	75
		Wert	11	14	15	20
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	4	--	3	6
		Wert	5	—	4	10
394b	—: gefärbt	Dz.	29	34	78	63
		Wert	41	57	131	113
414	Kunstwolle	Dz.	1931	2443	2491	2306
		Wert	169	224	208	161
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	300	325	226	120
		Wert	65	67	47	20
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	296	290	306	359
		Wert	56	53	65	79
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse: einfarbig unbedruckt	Dz.	3556	3336	2932	2853
		Wert	195	171	152	143
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	650	577	1038	2627
		Wert	45	40	52	145
509	—: mehrfarb., auch bedruckt	Dz.	6294	5704	5010	4168
		Wert	539	436	363	300
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum	Dz	29	37	62	82
		Wert	4	3	5	8
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	33	37	65	65
		Wert	11	12	14	23
521b	Gummiwäsche	Dz.	166	120	31	16
		Wert	140	109	19	13
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	68	161	83	158
		Wert	28	57	28	71
523	Künstliche Blumen	Dz	91	77	71	64
		Wert	191	196	187	155
554	Künstliches Leder	Dz.	6	29	52	27
		Wert	3	3	5	2
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	1	2	—	3
		Wert	11	6	—	9
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	21	19	24	15
		Wert	8	8	11	7
639b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	14	15	6	
		Wert	8	8	3	5
640	Waren aus Zellhorn oder Ga-					3
	lalith, anderweitig nicht genannt	Dz.	528	554	422	447
		Wert	593	416	338	358
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	1308	1093	1213	2014
		Wert	34	27	24	42

Schweden.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Schweden:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
373	Käsestoff und Zubereitungen	Dz.	2476	874	—	—
	daraus, nicht zum Genusse	Wert	161	52	—	—
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder	Dz.	17	57	13	5
	einmal gezwirnt: ungefärbt	Wert	20	74	20	8
414	Kunstwolle	Dz.	134	81	83	85
		Wert	12	7	7	2
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe	Dz.	49	34	10	14
	Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Wert	21	14	4	6
650b	Chemisch bereiteter Holz-	Dz.	265593	163526	158810	143861
	stoff	Wert	4382	2535	2541	2302

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Schweden:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere	Dz.	119	108	62	136
	Kautschukersatzstoffe	Wert	8	8	6	10
99	Kampfer	Dz.	52	63	90	110
		Wert	19	23	27	50
253b	Sprechmaschinenplatten und	Dz.	551	491	390	467
	Sprechmaschinenwalzen	Wert	206	183	140	187
373	Käsestoff und Zubereitungen	Dz.	117	117	225	390
	daraus, nicht zum Genusse	Wert	13	7	11	20
386	Künstliche Balsame	Dz.	18	21	59	94
		Wert	5	6	16	25
394a	Künstliche Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: un-	Dz.	8	2	1	4
	gefärbt	Wert	10	3	1	6
394b	—: gefärbt	Dz.	6	14	20	9
		Wert	8	27	33	16
414	Kunstwolle	Dz.	6305	7708	5539	7513
		Wert	645	749	511	526
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpres-	Dz.	222	209	225	165
	sung (Packtuch)	Wert	73	69	47	28
504b	—: mit glatter Oberfläche,	Dz.	250	310	268	344
	bedruckt, Ledertuch	Wert	62	69	57	76
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht	Dz.	576	484	370	289
	gemacht: grobe	Wert	114	95	74	61
505b	—; andere als grobe	Dz.	25	29	41	64
		Wert	10	11	11	17
506	Gewebe, mit Zellhorn usw.	Dz.	27	16	14	31
	überstrichen	Wert	11	7	6	11
508a	Fussbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig,	Dz.	530	692	752	793
	unbedruckt	Wert	32	38	44	40
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	2859	3031	919	1268
		Wert	178	205	64	70
509	—: mehrfarbig, auch be-	Dz.	8144	10048	11225	9944
	druckt	Wert	698	791	813	716
521a	Grobe Wachstuch- etc.	Dz.	79	56	52	43
	Waren	Wert	34	26	11	15
521b	Gummiwäsche	Dz.	70	63	52	59
		Wert	72	61	32	47
521c	Nicht grobe Wachstuch- etc.	Dz.	48	35	4	103
	Waren	Wert	25	22	16	46
523	Künstliche Blumen	Dz.	43	52	32	28
		Wert	111	136	105	102
601	Elfenbeinplatten oder -stücke	Dz.	5	5	—	1
	oder Nachahmungen davon	Wert	14	11	—	2
639a	Zellhorn, Galalith usw. rohe	Dz.	113	114	91	201
	Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Wert	46	48	41	91
639b	—: bearbeitete Blätter,	Dz.	43	27	11	33
	Platten, Röhren, Stäbe usw.	Wert	21	14	6	17
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderweit nicht ge-	Dz.	724	627	466	515
	nannt	Wert	613	469	373	412
650b	Chemisch bereiteter Holz-	Dz.	6981	7009	6258	9834
	stoff	Wert	175	177	125	207

Norwegen.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Norwegen:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweit nicht ge-	Dz.	2	3	2	2
	nannt	Wert	20	3	2	2
650b	Chemisch bereiteter Holz-	Dz.	25464	34817	24113	30129
	stoff	Wert	407	522	374	482

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Norwegen:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	30	21	23	33
		Wert	13	8	7	15
253b	Sprechmaschinenplatten und	Dz.	203	107	54	34
	Sprechmaschinenwalzen	Wert	78	42	19	14
373	Käsestoff und Zubereitungen	Dz.	146	11	25	144
	daraus, nicht zum Genusse	Wert	10	1	1	7
386	Künstliche Balsame	Dz.	65	38	30	57
		Wert	16	10	8	15
414	Kunstwolle	Dz.	561	442	393	862
		Wert	57	45	33	60
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressg.	Dz.	16	20	33	21
	(Packtuch)	Wert	3	5	7	4
504b	—: mit glatter Oberfläche,	Dz.	111	114	107	105
	bedruckt, Ledertuch	Wert	30	31	23	23
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht	Dz.	606	594	417	477
	gemacht: grobe	Wert	110	105	84	100
505b	—: andere als grobe	Dz.	402	290	147	88
		Wert	87	59	38	23
508a	Fussbodenbelag aus Linoleum od. ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig,	Dz.	200	88	59	66
	unbedruckt	Wert	15	5	3	3
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	553	342	253	335
		Wert	37	23	15	18
509	—: mehrfarbig, auch be-	Dz.	4108	3347	2387	1807
	druckt	Wert	359	261	173	130
521b	Gummiwäsche	Dz.	38	15	6	3
		Wert	34	16	4	2
521c	Nicht grobe Wachstuch- etc.	Dz.	28	32	51	47
	Waren	Wert	15	17	17	21
523	Künstliche Blumen	Dz.	26	22	27	24
		Wert	48	57	76	57
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweit nicht	Dz.	368	314	184	152
	genannt	Wert	275	236	147	122
650b	Chemisch bereiteter Holz-	Dz.	515	783	788	286
	stoff	Wert	15	23	16	6

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Kunstseide nach dem Kollodium-Verfahren. In dem Aufsatze: Die Entwicklung der Kunstseiden-Industrie im Jahre 1912 von Regierungsrat Dr. K. Süvern in Nr. 5 dieser Zeitschrift vom 1. März d. Js. findet sich folgender Passus: „Die einzige deutsche Fabrik, die bisher künstliche Seide aus Nitrozellulose hergestellt hat, die Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M. und Kelsterbach usw.“ — Wir werden nun darauf aufmerksam gemacht, daß auch die Kunstfäden-Gesellschaft m. b. H. in Jülich (Rheinland), welche mit einem Gesellschaftskapital von zwei Millionen Mark arbeitet, seit ununterbrochen 10 Jahren in nicht unerheblichem Umfange und in regelmäßigem Betriebe eine vom Konsum sehr bevorzugte allerfeinste Qualität Kunstseide nach dem Nitrozellulose-Verfahren auf den Markt bringt. Gerade die gute Qualität dieser Seide und der entsprechend erzielte gut zu nennende Preis hat es bis heute möglich gemacht, den Betrieb nach diesem Verfahren aufrecht zu halten, trotz der bekannten ungesunden und unerträglichen Lage des deutschen Spiritusmarktes, von dessen Besserung freilich die weitere Zukunft abhängt.

Azetylzellulose. Zellitfilm. Auf dem Gebiete der azetonlöslichen Azetylzellulose, Zellit genannt, haben sich bisher die von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. daraus zuerst dargestellten Kinematographenfilms, welche den Vorzug der Unverbrennlichkeit vor denen aus Nitrozellulose besitzen, noch nicht durchsetzen können. In ihren sämtlichen Eigenschaften sind sie den alten feuergefährlichen Films ebenbürtig, aber die Kinematographentheaterbesitzer wehren sich gegen ihre Einführung, weil sie eine Verwendung des Kinematographen in Schule und Hause möglich machen, was unverständlicherweise als eine Konkurrenz gegen die der strengen polizeilichen Aufsicht unterworfenen Kinematographentheater angesehen wird. Hier kann also nur Druck von oben, der die Anwendung der entflammbaren Films erschwert und die Verwendung der Zellitfilms erleichtert, helfen. Es ist Aussicht vorhanden, dass in dieser Weise, in Deutschland wenigstens, bald vorgegangen wird und daß dann die Brände in den Kinematographentheatern aufhören und die damit verbundenen Gefahren für Leben und Eigentum beseitigt werden. — Baykogarn. Wenn sich auch auf dem Gebiete der Baumwollfäden, die mit einer Mischung von Zellit und Metall überzogen sind und von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

unter dem Namen Baykogarn als besserer Ersatz von Gold- und Silberfäden, in den Handel kommen, nichts neues ereignet hat, so möchte ich doch die Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, um auch die hier anwesenden Damen auf die schönen Effekte hinzuweisen, die sich bei Wand- und Möbelstoffen, Stickereien etc. mit diesem neuen Produkt der chemischen Industrie erzielen können. — Zellon. Das Problem, unverbrennbares Zelluloid zu machen, indem man Zellit durch zweckentsprechende Verarbeitung mit schwer brennbaren und nicht brennbaren Kampfermitteln mengt, ist heute als gelöst zu betrachten. Eichengrün hat die Fabrikationsweise außerordentlich vereinfacht, indem er zeigte, daß bestimmte Azetylzellulosen in der gleichen Weise gelatiniert werden können, wie dieses bei der Nitrozellulose möglich ist. Bekanntlich gibt Nitrozellulose mit Kampfer bei Gegenwart eines Lösungsmittels sogen. starre Lösungen, die sich selbst in getrocknetem Zustand mit Leichtigkeit schneiden, oder in Form von Stäben, Röhren oder Fäden bringen lassen. Auch das Zellit ließ sich mit den entsprechenden Kampferersatzmitteln in ganz analoger Weise in das Zellon genannte unverbrennliche Ersatzproprodukt für Zelluloid überführen. So werden heute schon Blöcke von 100 kg Gewicht hergestellt, welche man wie Zelluloid sägen, schneiden, fräsen, schleifen und polieren, in der Wärme pressen und biegen und mit Hilfe von heißem Dampf in Formen bringen oder ziehen kann. Das Zellon zeigt auch vor dem Zelluloid den Vorteil, daß es von größerer Plastizität und dabei weicher und dehnbarer ist und deshalb in vielen Fällen als Ersatz für Hartgummi, Guttapercha, Leder etc. benutzt wird. Mit diesem Zellon in Form von hochviskoser syrupartiger Lösungen kann man auch Stoffe, Holz, Papier, Metalle etc. mit dicken emailleartigen zusammenhängenden und nicht brüchig werdenden Schichten überziehen und so Lackleder, Kunstleder, Isolationsstoffe, Ballonstoffe etc. herstellen. In Frankreich werden heute schon die Aeroplanflächen mit diesem Lack überzogen. Aus diesem Material mit neuen technischen Eigenschaften und vielseitiger Verwendungsweise stellen die Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft inCöln und die Société Industrielle de Celluloid in Paris zahlreiche Gegenstände her.

(Aus dem Vortrag C. Duisberg in Newyork 1912.)

Elektrische Isoliermaterialien von Dr. E. W. Lehmann-Richter, konsultierender Diplom-Ingenieur in Frankfurt a. M.

Der Isolationszustand einer Anlage ist aus der Isolationsgröße unter Berücksichtigung der bestehenden Verhältnisse zu beurteilen. Der Stromübergang ist abhängig von der Qualität der Isolierstücke und der Anschlußstellen. Mit Zunahme der Spannung ist ein besserer Isolationszustand erforderlich, da durch die höhere Spannung die Gefahr des Durchschlagens der Isolierung wächst; hieraus resultiert, daß die Isolationsgröße eine Funktion der Spannung ist. Naturgemäß ist es nicht möglich, daß bei sehr nachteiligen äußeren Einflüssen wie z. B. in chemischen Fabriken, Brauereien und Färbereien im allgemeinen übliche Isolationsgröße eingehalten wird; solche Betriebe müssen dauernd beobachtet werden, so daß größere Isolationsfehler schnell gefunden und beseitigt werden. Die Isolationsgröße ist naturgemäß nicht immer dieselbe in derselben Anlage: sie ist abhängig von äußeren Einflüssen, Witterung etc. Die Anforderungen an Isolierstoffe sind nicht allgemein zu bestimmen; in der Praxis werden viele Stoffe mit Nutzen verwendet und der Eigenschaft des Materials angemessen. Von den hauptsächlichsten Isoliermaterialien kommen in Frage: Bitumen, Glas, Glimmer, Guttapercha, Kautschuk, Marmor, Oel, Papier, Paraffin, Porzellan und Schiefer. — Bitumen hat den Nachteil leichter Schmelzbarkeit, isoliert jedoch gut; der Schmelzpunkt liegt bei ca. 90—100°. Das von Beimengungen rektifizierte Bitumen hat ein spezifisches Gewicht von ca. 1,031. Das Isoliermaterial findet ein großes Absatzgebiet bei der Kabelfabrikation und wird bei dieser Verwendung mit ca 6—18 pCt. Schwefel vermischt. Ein Durchschlag des Materials von ca. 2,5 mm Dicke erfolgt erst bei ca. 28—32000 Volt. — Glas wird vielfach zur Isolierung verwendet und zwar speziell dort, wo große Festigkeit nicht erforderlich ist. Die Bemessung und Gestaltung spielt hier eine Rolle; die Oberflächenleitung ist groß. Lange Uebergangswege bei Bemessung der Isolatoren sind erforderlich. Durch Staubschichten und Wassertropfen wird die Ueberleitung begünstigt. Die Gestaltung des Isolierkörpers muß derart sein, daß die Bildung von Staub und Wasser auf der Oberfläche tunlichst vermieden wird. Glas verdient in Bezug auf Isolierfähigkeit den Vorzug vor Porzellan. — Eine der besten Isolierstoffe ist der Glimmer; derselbe ist ein Silikat, die Anzahl der Silikate ist sehr groß; der hier in Frage kommende ist der Kaliglimmer. Derselbe ist farblos, weiß, grau und gelb und besitzt lebhaften metallartigen Perlmutterglanz; tafelartige Krystalle nach dem monoklinischen System. Der Glimmer ist durchsichtig bis durchscheinend. Die chemische Zusammensetzung ist $H_4K_2(Al_2)_3Si_6O_{24}$; er enthält 45—51 Teile Kieselsäure, 25—35 Teile Tonerde, 1—8 Teile Eisenoxyd, 6—10 Teile Kali und 1—5 Teile Wasser. Der Glimmer ist sehr verbreitet speziell im Fichtelgebirge, Tiroler- und Schweizeralpen, Finnland und Sibirien; hier selbst in besonders großen Tafeln; auch kommt er in vielen Sandsteinen vor. Der Glimmer ist sehr spaltbar. Große Stücke erzielt man durch Verbindung mit Schellack, welches als Mikanit bezeichnet wird. Die Isolierfähigkeit ist bei Mikanit geringer, wie bei Glimmer. Die Walterschen bezw. Burkeschen und Herrickschen Versuche geben bei Glimmer von 1 mm Stärke eine Durchschlagspannung von ca. 22000 Volt und bei Mikanitplatten bezw. Mikanitpapier ca. 40000 bezw. 20000 Volt. Die Durchschlagfähigkeit ist bei Glimmer, welcher von Oel beeinflußt wird, schon bei ca. 6000 Volt erreicht. Nach den Versuchen der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft schwankt die Durchschlagfähigkeit bei Mikanitisolierrohren je nach der Materialdicke zwischen ca. 11000 und 20000 Volt.

Weitere wertvolle Isolierstoffe sind Guttapercha und Kautschuk; beide werden aus dem Milchsaft tropischer Bäume bezw. Pflanzen produziert. Die Farbe von Guttapercha ist gelbrötlich, zäh und lederartig. Das spez. Gewicht ist 0,979. Guttapercha ist bei 48° C. knetbar und bei 55—60° C. plastisch, schmilzt bei ca. 110° C., zersetzt sich bei ca. 130° C., ist wenig veränderlich an der Luft, im Wasser und Erdboden und löst sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin. Guttapercha und Kautschuk werden zur Umhüllung der Kabel mit Schwefel vulkanisiert, vielfach verwendet. Je nach der Qualität des Materials erhärtet sich Guttapercha nach der Erhitzung und nach ca. 15—20 Minuten bei gutem Material — bezw. nach 20—50 Minuten bei schlechtem Material. Die Zugfestigkeit des reinen Materials ist ca. 4—2,7 kg mm^2 und des gemischten Materials ca. 1,6—1,2 kg mm^2. Die Durchschlagspannung bei 1 mm Dicke beläuft sich auf ca. 17000 Volt.

Kautschuk ist eine Kohlenwasserstoffverbindung. Das spezifische Gewicht beträgt 0,92—0,96, der Schmelzpunkt liegt bei 120° C. Dieser Isolierstoff ist brennbar und erstarrt nach der Schmelzung nicht wieder. Die Lösbarkeit wird erreicht in durch trockene Destillation gewonnenem Kautschuköl, in gereinigtem Terpentinöl, Petroleum, in Schwefelkohlenstoff mit ca. 7 pCt. Alkohol. Kautschuk wird durch Eintauchen in Schwefelkohlenstoff mit Chlorschwefel vulkanisiert und wird auch in Kälte elastisch und unlöslich. Hornisiertes Kautschuk entsteht durch starke Vulkanisierung und wird als Ebonit und Hartgummi bezeichnet. Kautschuk unter 10° C. ist hart, wird jedoch bei über 50° C. klebrig. Die höchste Elastizität wird bei ca. 40° C. erzielt. Durch größeren Zusatz von Schwefel bis zu 60 vom Hundert wird ein sehr guter und bearbeitungsfähiger Hartgummi selbst bei niedrigen bis zu ca. 15° Kälte und hohen Temperaturen bis zu ca. 90° C. erzielt. Die Zugfestigkeit von Ebonit und Hartgummi beträgt ca. 4—6 kg mm^2. Die spezifische Durchschlagspannung beläuft sich auf ca. 25000 bis 30000 Volt, und Feuchtigkeitsaufnahme auf ca. 0,4 v. H. Durch Asbestüberzug wird die leichte Entflammbarkeit bezw. Brennbarkeit des Hartgummis vermieden, ohne daß die Isolierung der mittleren Schicht darunter vermindert wird. Auch wird durch Beimengung von Asbest zu dem Isoliermaterial die Wärmewiderstandsfähigkeit sehr erhöht; es wird hier mit Vorzug Tenazit und Vulkanasbest verwendet. Die spezifische Durschlagsspannung, spez. Isolierwiderstand, Bruchfestigkeit und Feuchtigkeitsaufnahme beträgt bei Vulkanasbest ca. 20000 Volt mm, ca. 5 Millionen Wegohmzentimeter, ca. 3,5 kg mm^2 und ca. 1,8 v. H. und bei Tenazit ca. 13000 Volt mm ca. 10 Millionen Wegohmzentimeter, ca. 2 kg mm^2 und ca. 0,4 v. H. Als Marmor ist glatt polierter von weißer Farbe in Stärken von 20—40 mm zu verwenden; derselbe darf keine metallischen Adern haben.

Als Isoliermaterial finden die verschiedenen Oele (Mineralöl, Terpentin-, Paraffin- und Leinöl) für Transformatoren und Kontroller eine ausgedehnte Anwendung. Die spezifische Durchschlagspannung schwankt nach Steinmetz zwischen 2000 und 8000 Volt für 1 mm je nach der Oelsorte. Wasserzusatz vermindert die Isolationsfähigkeit bedeutend und muß vermieden werden.

Papier wird infolge der Wohlfeilheit — geschützt vor Feuchtigkeit durch Isolierlack — zur Isolierung viel verwandt; dasselbe gilt für Preßspan — eine dichte Pappschicht.

Paraffin ist ein Gemisch fester Kohlenwasserstoffe und wird aus Teer von bituminösen Schiefern, Braunkohle, Torf und aus Erdöl gewonnen; dasselbe ist farblos, wachsähnlich und durchscheinend und von einem spezif. Gewicht von ca. 0,877, schmilzt bei 40—60°, ist unlöslich in Wasser, sehr widerstandsfähig und siedet bei ca. 360—400°. Paraffin wird hauptsächlich zur Tränkung von mit Baumwolle umsponnenen Drähten, Spulen und Papierisolation verwendet.

Porzellan wird nur gut glasiert und nur als gutes Material mit glasartigem Bruch verwendet; geringere Porzellane sind wegen der Feuchtigkeitsaufnahme zur Isolation nicht zu verwenden.

Ein weit verbreitetes Isoliermaterial für Apparate, Schalttafeln usw. ist Schiefer. Dieses Material ist sehr verschiedenartig und ist besonders darauf zu achten, daß keine leitenden Stellen in dem Material bestehen. Durchbohrungen bei Schiefertafeln sind gut zu imprägnieren.

Ein Hauptmaßstab für die Güte des Isoliermaterials gibt die Durchschlagspannung. Die verschiedenen Versuche bezüglich des Verhältnisses der Durchschlagspannung zur Materialstärke haben zu verschiedenen Gesetzen geführt. Die Durchschlagspannung ist jedoch neben der Materialstärke und Schichtung von zu vielen Faktoren, wie z. B. Feuchtigkeit, Elektrodenqualität, Temperatur, Stromart, Zeitdauer des Spannungsversuches und vielen anderen abhängig, so daß eine genaue Gesetzmäßigkeit schwer festzustellen ist. Ich werde aus den verschiedenen Arbeiten wie z. B. Benischke, Hollitscher, Moscicki, v. Rziha, Seidener, Walter, Weicker, Weber und Steinmetz, welche mir bei diesem Aufsatz gute Dienste leisteten, im folgenden einiges entnehmen.

Die Isolationsmessungen zur Feststellung der Isolierfähigkeit ist in den meisten Fällen kein Maß für die Güte des Materials, da hier nur die Beschaffenheit der Oberfläche eine Rolle spielt und diese wieder von vielen Faktoren, wie z. B. Feuchtigkeit etc. abhängt. Durchschlagversuche geben viel genauere Resultate über die Güte

der Materialien; die Versuche sind nur tunlichst der Praxis anzupassen und zwar sowohl in kalten, warmen ca. 100° C und feuchtem Zustande. Ich gebe in folgendem einige Versuchsresultate, welche von Dr. Holitscher gefunden wurden:

Material	Dicke in mm	Trocken Volt (Durchschlagwerte	Feucht
Weißer Marmor	18,0	25 000	—
Roter „	18,0	13 500	—
Schiefer	18,0	9 000	—
Preßspanarten	1,0	11—20 000 (kalt)	11—16 000
„	1,0	9—20 000 (warm)	—
Mikanitarten	1,0	24—25 000 (kalt)	—
		23—25000 (warm)	—
Hartgummiröhren	—	8—19 000 (kalt)	3—18 000
		5—18 000 (warm)	—

Man ersieht aus diesen wenigen Daten, daß die Durchschlagswerte je nach dem Fabrikat und dem jeweiligen Zustand des Materials sehr verschieden sein können.

Weitere wertvolle Angaben über die Durchschlagspannung für Ebonit und die verschiedensten Glasarten finden sich in den Arbeiten von J. Mosicki in der Elektrotechnischen Zeitschrift 1904.

Sulfitsprit für Kunstseide. Die Kunstseidenfabrik in Sárvár Ungarn, welche das Chardonnet-Verfahren anwendet und jährlich 26 000 hl Sprit braucht, will versuchen, die ungarischen Zellstofffabriken zur Herstellung von Sulfitsprit nach dem schwedischen Verfahren von Ekström und Wallin zu bewegen. Man unterhandelt jetzt mit dem Finanzministerium, um Erlaubnis zu erhalten, für Kunstseideherstellung Sprit ohne Besteuerung zu erzeugen. „Svensk Pappertidning", welche dies mitteilt, wirft die Frage auf, ob es nicht zweckmäßig wäre, in Schweden Herstellung von Kunstseide aus Zellstoff mit Anwendung von Sulfitsprit zu versuchen, da es schwierig zu sein scheine, für diesen Sprit passende Anwendung in genügend großem Maße zu finden. Das genannte sei von den zwei bekannten Sulfitspritverfahren vielleicht nicht das beste, aber doch anwendbar.

(Papierztg.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8f. Sch. 44 044. Werkzeug zum Verlegen von Linoleum mit einem für den Einsatz mehrerer Werkzeuge geeigneten Kopf. — Ernst Schöttle, Tuttlingen a. D. — 4. VI. 13.

12o. C. 21 963. Verfahren zur Darstellung von Erythren, Isopren und deren Homologen. — Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg. — 24. V. 12.

12o. C. 21 994. Verfahren zur Aenderung der Löslichkeit von Azetyl-Zellulosen. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, und Dr. Anton Loose, Hermsdorf b. Berlin. — 31. V. 12.

12o. F. 34 665. Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren; Zus. z. Pat. 247 145. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 20. VI. 12.

12o. K. 52 656. Verfahren zur Gewinnung von Erythren und anderen ungesättigten Verbindungen. — Albert Gerlach und Rudolf Koetschau, Hannover. — 23. IX. 12.

12o. K. 52 669. Verfahren zur Gewinnung von Erythren und anderen ungesättigten Verbindungen; Zus. z. Anm. K. 52 656. Albert Gerlach und Rudolf Koetschau, Hannover. — 25. IX. 12.

22h. J. 14 823. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseformiatlösungen. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 4. VII. 12.

22h. K. 52 694. Verfahren zur Herstellung eines hellen Lackes aus einer gereinigten, kumaronhaltigen Steinkohlenteerfraktion (Sdpt. 165—175°). Dr. F. Walter Kärsten, Berlin-Wilmersdorf. — 28. IX. 12.

29b. B. 68 690. Verfahren zur Herstellung einer Viskoselösung aus Holzzellstoff. — Dr. Arnold Bernstein, Chemnitz. — 3. IX. 12.

29b. St. 18 230. Verfahren zur Gewinnung von Zellulosegebilden, insbesondere Fäden und Films aus Viskose. — Dr.-Ing. Franz Stimmig, Hannover. — 15. II. 13.

39a. B. 64 219. Verfahren zur Herstellung von Verbundglas mit ganz oder teilweise aus Gelatine bestehender Seele. — Edouard Bénédictus, Paris. — 21. VIII. 11.

39a. D. 27 981. Verfahren zum Befestigen der Weichgummibezüge auf den Kernen von Gummiwalzen. — Deutsche Gummi- und Wringerfabrik G. m. b. H., Charlottenburg. — 3. XII. 12.

39b. F. 35 729. Verfahren zur Darstellung eines dem Weichgummi ähnlichen Produktes; Zus. z. Anm. F. 35519. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln und Elberfeld. — 24. XII. 12.

39b. K. 51 066. Verfahren zur Herstellung einer als Gummiersatz oder als Kittmittel brauchbaren Masse. — Thomas Daniel Kelly, Southend-on-Sea (Engl.). — 15. IV. 12.

39b. W. 41 248. Verfahren zur Herstellung von Kautschukregeneraten aus zellulosehaltigen Kautschukabfällen. — Orrin A. Wheeler, Edward D. Loewenthal und Berthold Loewenthal, Chicago. — 28. XII. 12.

39b. F. 35 519. Verfahren zur Darstellung eines dem Hartgummi nahestehenden Produktes; Zus. z. Pat. 255 680. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln u. Elberfeld. — 15. XI. 12.

39b. F. 35 730. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten; Zus. z. Anm. F. 35 518. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln und Elberfeld. — 24. XII. 12.

39b. L. 27 805. Verfahren zur Erzielung langdauernder Weichheit und Geschmeidigkeit geformter Gebilde aus Zelluloseazetat. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 31. III. 09.

75d. St. 18 406. Verfahren zur Herstellung irisierender Folien mit einer zwischen zwei lackartigen Schichten befindlichen metallischen Zwischenschicht aus Wismutoxychlorid; Zusatz z. Pat. 231 030. — Dr. Albert Stiebel, Frankfurt a. M. — 5. IV. 13.

76d. T. 16686. Kegelförmige Garnspule aus faserigem Stoff wie Papier, Pappe o. dgl. und Verfahren zu ihrer Herstellung. — Henry L. Tiffany, New Bedford, Mass., V. St. A. — 28. IX. 11. (3. I. 11.).

Erteilungen:

22h. 263 350. Verfahren zur Gewinnung von Harzen, insbesondere Erdharzen aus natürlichen Harzgemengen und Rohharzen. — Camillo Melhardt, Starnberg. — 4. III. 13.

22h. 263 404. Lösungsmittel für Harze. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 28. IX. 12.

22i. 263 405. Verfahren zur Herstellung eines Pflanzengummis oder Pflanzenschleimes aus den Samenkörnern des Johannesbrotbaumes. — Adrien Pinel, Paris. — 25. I. 12.

23c. 263 278. Verfahren zur Herstellung als Schmier-, Imprägnier-, Anstrichmittel u. dgl. geeigneter Oelgemische. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. — 8. XI. 08.

38g. 263 411. Verfahren zur Herstellung von Korkspannplatten aus flachen Korkspänen. — Industrie-Gesellschaft m. b. H., Wiesbaden. — 30. VI. 12.

38h. 263 055. Verfahren zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus Hölzern, z. B. Juniperusarten, um diese zur Verarbeitung auf Bleistifte oder für sonstige Zwecke geeignet zu machen. — Aktieselskabet „Lignum", Kastrup b. Kopenhagen. — 10. II. 10.

39b. 263 027. Verfahren zur Herstellung eines für die Verarbeitung auf plastische Massen besonders geeigneten Kaseins. — François Lebreil, Villeurbanne, Rhône, u. Raoul Desgeorge, Lyon. — 16. XII. 11.

39b. 263 056. Verfahren zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen. — Celluloid Company, New-York. — 4. V. 10.

39b. 263 109. Verfahren zur Herstellung unlöslicher Massen aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. Fritz Pollak, Berlin. — 16. IX. 09.

63e. 262 994. Vulkanisiervorrichtung zum Ausbessern von Gummiradreifen. — Toledo Computing Scale Company, Toledo, V. St. A. — 25. VII. 11.

86c. 263 430. Verfahren zur Herstellung von Geweben aus künstlichen Fäden. — Bruno Knittel, Dresden. — 8. VIII. 11.

Gebrauchsmuster.

39a. 560 661. Vulkanisierapparat mit Brennerraum. — Fleming & Cie., G. m. b. H., Charlottenburg. — 23. VI. 13.

39a. 560 662. Vulkanisierapparat mit getrenntem Wasser- und Dampfraum. — Fleming & Cie., G. m. b. H., Charlottenburg. — 23. VI. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. August 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 16

Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen u. dgl. aus Phenol und Formaldehyd.

Tabellarische Zusammenstellung von Dr. Oscar Kausch-Berlin.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Arthur Smith in Bockley (Kent, England)	D. R.-Patent Nr. 112685, österr. Patent Nr. 3198	Einwirkenlassen von Azetparaldehyd auf Phenol unter Zusatz von mit Salzsäuregas gesättigtem Methylalkohol oder Fuselöl = Ebonit oder Holzersatz.
Adolf Luft in Lemberg	D. R.-Patent Nr. 140552 (29. IV. 02.), franz. Patent Nr. 320991, österr. Patent Nr. 14037	Die durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenol hergestellte spröde und undurchsichtige Masse wird in Azeton. Alkohol, Glyzerin, organischen Säuren o. dgl. gelöst, hierauf ev. am zweckmäßigsten in Formen vergossen, eingedickt und getrocknet = durchsichtige Masse; durch Zusatz von Füllstoffen = Hartgummiersatz erhalten.
William Henry Stay in London	D. R.-Patent Nr. 173990 (23. IV. 05.)	Formalin und Phenol werden im Verhältnis von 3 zu 5 Gewichtsteilen miteinander gemischt, am Rückflußkühler bis zur Milchigkeit der Masse gekocht, dann bis zur zähen Masse eingekocht und schließlich bei etwa 80° bis zur Erhärtung getrocknet = Ebonitersatz.
Fabriques de Produits de Chimie Organique de Laire in Paris	D. R.-Patent Nr. 189262 (19. VII. 05.), franz. Patente Nr. 350180 und 351539 und 36	Die Kondensationsprodukte aus Phenolalkoholen werden auf 100°, am besten im Vakuum, erhitzt = Harzersatz.
Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 214194 (4. VII. 08.), Nr. 222534 (21. X. 08.). Zusatz zu Patent Nr. 214194, schweiz. Patent Nr. 45913, österr. Patent Nr. 45474, amerik. Patent Nr. 965823, brit. Patent Nr. 27096/1908	Nach eingetretener Kondensation der Phenole mit Aldehyden werden Säure (ev. mit Alkohol, Glyzerin o. dgl. verdünnt) oder Säure abspaltende Stoffe oder saure Salze zugesetzt = Hartgummiersatz.
Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 223714 (5. VIII. 09.), österr. Patent Nr. 52291, amerik. Patente Nr. 942858 und Nr. 942808, schweiz. Patente Nr. 45529 und Nr. 54511, Zusatz Nr. 11628 zum franz. Patent Nr. 386627	Phenole werden mit Aldehyden unter Zusatz von Füllstoffen kondensiert = Dichtungsmittel, Isoliermittel.
Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 226887 (5. VIII. 09.), amerik. Patent Nr. 941605	Phenole und Aldehyde werden kondensiert und Wärmeleiter (Graphit, Metall) zugesetzt = Antifriktionsmaterial.
Bakelite Gesellschaft m. b. H. in Berlin	D. R.-Patent Nr. 228639 (5. II. 07.), schweiz. Patente Nr. 45487 und Nr. 45785, franz. Patent Nr. 386627, amerik. Patente Nr. 942699 und Nr. 942700	Die Phenole werden mit Formaldehyd oder mit mehr kondensierenden Salzen oder mit mehr Formaldehyd und Kondensationsmitteln, als zur Bildung in organischen Lösungsmitteln löslicher Produkte erforderlich ist, erhitzt = Isoliermasse.
Bakelite Gesellschaft m. b. H. in Berlin	D. R.-Patent Nr. 233395 (27. II. 10.)	Die in den löslichen Phenol-Aldehydkondensationsprodukten enthaltenen farbstoffbildenden Körper werden vor der Erhärtung durch Extraktionsmittel (Aether, Epichlorhydrin) entzogen = Farblose Massen.
Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 233803 (31. I. 08.), brit. Patent Nr. 1921/1908, franz. Patent Nr. 386627	Eine Mischung von Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionszwischenprodukte werden der vereinten Wirkung von Wärme und Druck so lange ausgesetzt, bis das erhaltene Produkt unschmelzbar und unlöslich ist.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 237799 (28. XI. 08.), schweiz. Patent Nr. 51815, amerik. Patente Nr. 939966, Nr. 942699 und Nr. 942700	Die Reaktion zwischen Phenol und Aldehyd wird bis zur Bildung eines in Alkohol unlöslichen, in Phenolen und Azeton aber noch quellbaren, bei gewöhnlicher Temperatur harten Zwischenprodukts fortgeführt und dann nach Erteilung der endgültigen Form wird das Endprodukt erhitzt.
Bakelite Gesellschaft m. b. H. in Berlin	Oesterr. Patent Nr. 56950, schweiz. Patent Nr. 56966, amerik. Patent Nr. 1038475	Vor oder während der Härtung der Phenol-Aldehydkondensationsprodukte mittels Säuren wird Formaldehyd einwirken gelassen = Farblose Massen.
Les Produits Chimiques de Croissy	Schweiz. Patent Nr. 43633	Formaldehyd und Glyzerin werden in Gegenwart eines Katalysators vereinigt und dem auf 80° abgekühlten Gemisch wird Phenol zugesetzt. Das Gemisch ergibt, auf 100--150° erhitzt, einen Harzersatz.
Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	Schweiz. Patent Nr. 51816, amerik. Patent Nr. 941605	Ein bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd erhältliches Zwischenprodukt wird mit einer Einlage (Faserstoff, Wärmeleiter, Schmiermittel) versehen = Packungsmaterial.
Adolf Luft in Lemberg	Amerik. Patent Nr. 735278, brit. Patent Nr. 10218/1902	Phenole, Aldehyde und Kampfer werden gemischt, erhitzt und gewaschen sowie getrocknet = Harzersatz.
Ludwig Berend in Krefeld	Amerik. Patent Nr. 952724	Man löst Leim in Phenol und läßt Formaldehyd darauf einwirken = plastische Masse.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1020593	Man verleibt einem schmelzbaren Phenol-Aldehydkondensationsprodukt ein Kondensationsprodukt von Ammoniak und Formaldehyd ein und erhitzt das Gemisch = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1020594	Gemisch eines Phenol-Aldehydkondensationsprodukts mit Phthalsäure = Hartgummiersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1027794	Die Kondensation von Phenol und Formaldehyd wird durch eine geringe Menge eines Kondensationsmittels gefördert; das erhaltene Produkt wird erhitzt bis zur Wasseraustreibung, dann mit Phenol gemischt und nochmals erhitzt = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1033044	Phenol wird in eine Form eingebracht, in diese in einem geschlossenen Gefäß Formaldehyd eingepreßt und unter Druck erhitzt = harte Körper.
Kurt Albert und Ludw. Behrend	Amerik. Patent Nr. 1040850, franz. Patent Nr. 436720	Man erhitzt eine konzentrierte alkalische Lösung von Kasein und Phenol mit Formaldehyd oder solchen entwickelnden Substanz und erhitzt alsdann das harzartige Produkt damit noch höher = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1046137, brit. Patent Nr. 9559/1911, franz. Patent Nr. 429292	Phenol-Formaldehyd-(Methylen-)Kondensationsprodukte gemischt mit Pentachlorphenol oder einem anderen halogenierten Phenolderivat wird feste Lösung = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1046420, brit. Patent Nr. 3496/1911	Ein Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt, dem Hexamethylentetramin einverleibt und das erhitzt wurde = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1047484, brit. Patent Nr. 26029/1911	Wasserfreies Phenolkondensationsprodukt und eine wasserfreie Formaldehyd erzeugende Substanz wird erhitzt = Harzersatz.
Walter Claypoole in Thornston Heath Surrey	Brit. Patent Nr. 2122/1908, franz. Patent Nr. 394614	Phenol, Kresol o. dgl. wird mit Formaldehyd und Alkali erhitzt bei gewöhnlichem Druck = Hornersatz.
Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.	Brit. Patent Nr. 6429/1911, franz. Patent Nr. 395657	Phenol und Formaldehyd im Ueberschuß werden kondensiert = unschmelzbares Produkt.
Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.	Brit. Patent Nr. 6430/1911, franz. Patent Nr. 397051, Zusatz Nr. 13940 und Nr. 13941	Man läßt Formaldehyd vor oder während der Erhärtung auf die Phenol-Formaldehydmischung einwirken in Gegenwart einer geringen Menge eines Kondensationsmittels = unschmelzbares Produkt.
William H. Story	Franz. Patent Nr. 353995, Zusatz Nr. 9861	Man läßt ein Gemisch von 50 Teilen Phenol und 30 Teilen Formalin stehen bis zur Erzielung einer viskosen Masse, die beim Abkühlen erhärtet = Ebonitersatz.
Société: Les Produits de Croissy Limited	Franz. Patent Nr. 390713	Man kombiniert einen Aldehyd mit einer Substanz wie Glyzerin, dann läßt man Phenol darauf einwirken = Harzersatz.
Louis Helm	Franz. Patent Nr. 392395, Zusatz Nr. 10415	Man läßt ein Phenol oder Naphtol mit Formaldehyd in Gegenwart von Anilin oder Anilinsalz reagieren = Harzersatz.
Société: Les Produits de Croissy Limited	Franz. Patent Nr. 392978	Einwirkenlassen von Formaldehyd auf Phenole in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, Alkohol, Aether usw. = Harzersatz.
Compagnie Générale d'Électricité	Franz. Patent Nr. 406686	Kondensation von Phenol mit Formaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid = Harzersatz.
Emanuel Noa	Franz. Patent Nr. 419061	Phenol, Stärke und gelöstes nitriertes Ebonit werden erhitzt und mit Stearin, Harz, Formaldehyd und einer Säure versetzt = Harzersatz.
Fritz Pollack	Franz. Patent Nr. 420404	Formaldehyd läßt man auf Phenol oder die löslichen Phenol-Aldehydprodukte in Gegenwart von höchstens 1,5% Säure einwirken = Harzersatz.
Heinrich Kunisch	Franz. Patent Nr. 426568	Kondensation von Phenol und Formaldehyd in Gegenwart von Ammoniak und Schwefelwasserstoff und Erhitzen und Pressen des Produkts = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Franz. Patent Nr. 435944	Ein Formaldehyd-Phenolprodukt wird mit Kautschuk und einem Vulkanisiermittel gemischt und erhitzt = Harzersatz.



Kammfabrikation.

Von Gerhard Hübener.

(Schluß.)

Die ganzen bisher beschriebenen, verhältnismäßig langwierigen Manipulationen vereinfachen sich bei der Herstellung von Kämmen aus Zelluloid zu einem Schneiden der Platten in der gewünschten Stärke von einem Block. Bei der weiteren Verarbeitung der Platten bis zum fertigen Kamm ist jedoch zwischen der Fabrikation aus Hartgummi oder Zelluloid nur wenig Unterschied.

Nach der Vulkanisation werden die vorgepreßten Kammplatten nach den einzelnen Kammtypen, wie Frisierkämme, Staubkämme, Taschenkämme etc. sortiert und dann zur Schleiferei geschafft, während die Originalplatten erst in Streifen von Kammlänge zerschnitten und dann ebenfalls zur Schleiferei gebracht werden. Zum Schneiden, das mit einer gewöhnlichen Kreis- oder Bandsäge ausgeführt wird, müssen die Platten gut angewärmt werden. In der Schleiferei, wo die einzelnen Konturen der Kämme nachgeschliffen werden, finden wir Steine der verschiedensten Größe und Körnung und zwar fast für jede gangbare Kammgröße und Fasson einen besonderen Stein. Diese verschiedenen Fassonsteine stellt sich der Arbeiter meist selbst her, indem er den Stein mit einem Rohr abdreht. Von der Schleiferei kommen die Kämme in die Bimserei und Reiberei. Hier werden die Rücken der in der Schleiferei fassonierten Kammplatten mit Bimssteinmehl, das reichlich mit Wasser vermengt ist, gerieben. Zu diesem Zweck verwendet man Puffs aus alten Pferdedecken und Seegras. Da bei diesem Reiben viel Staub und Schmutz herumgeschleudert wird, bedeckt man den Puff zum Schutze des Arbeiters mit einem Holzkasten. Nach dem Reiben werden die Platten mit Wasser abgespült und gelangen nun entweder in die Kammschneiderei oder Kammstecherei. Zur Kammstecherei gelangen jedoch nur die Platten, welche die Form zweier Kämme, deren Zähne ineinandergeschoben sind, haben, während zur Kammschneiderei sowohl die Kammplatten, welche aus der Originalplatte herausgesägt sind, als auch die Platten, bei denen die Kämme einzeln vorgeformt sind, gebracht werden. Das Ausstechen der Zähne bei der doppelten Kammplatte geschieht mit der Kammstechmaschine, auch Doubliermaschine genannt. Man nennt daher den Vorgang auch Doublieren der Kämme. Der Name rührt daher, weil stets zwei Kämme gleichzeitig aus einer Platte gestanzt werden, deren Zähne ineinanderstecken, indem das Feld zwischen zwei Zähnen des einen Kammes einen Zahn des anderen ergibt.

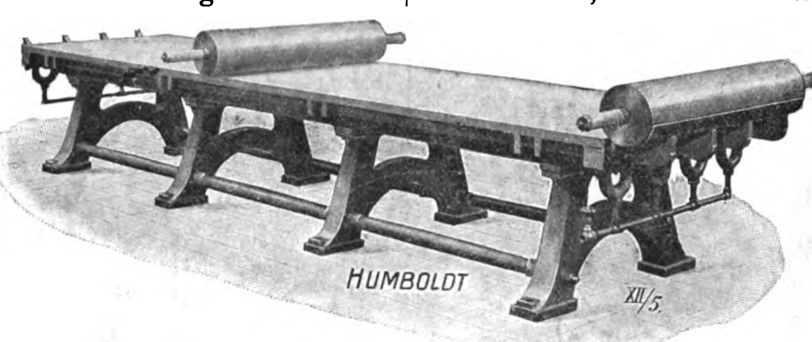


Fig. 14. Tisch zum Auswalken des Materials (Maschinenbauanstalt Humboldt, Köln-Kalk).

Fig. 15. Vulkanisierwagen mit eingelegten Formen und Platten.

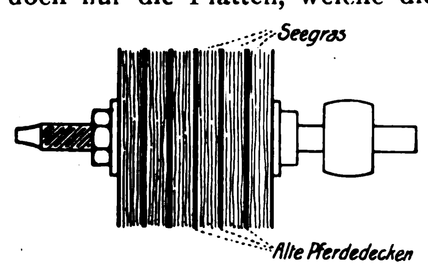


Fig. 16. Puff zum Reiben der Kammplatten.

Allgemein ist das Doublierverfahren in der deutschen Kammfabrikation noch verhältnismäßig jung, während man im Auslande z. B. in Frankreich und England schon vor etwa 3 bis 4 Jahrzehnten mit dem Doublieren bei der Hornfrisierkammfabrikation sehr gute Resultate erzielte. In Deutschland waren es die Gummiwarenfabriken, welche das Doublieren der Kämme einführten, doch der Unterschied der Ausgangsmaterialien, der zwischen Gummi und Horn, ersteres mehr ein Kunst-, letzteres ein reines Naturprodukt, besteht, konnte es nicht so ohne weiteres mit sich bringen, die Abneigung der Hornkammfabrikanten gegen das Doublierverfahren zu beseitigen. Diese Abneigung war einerseits darauf

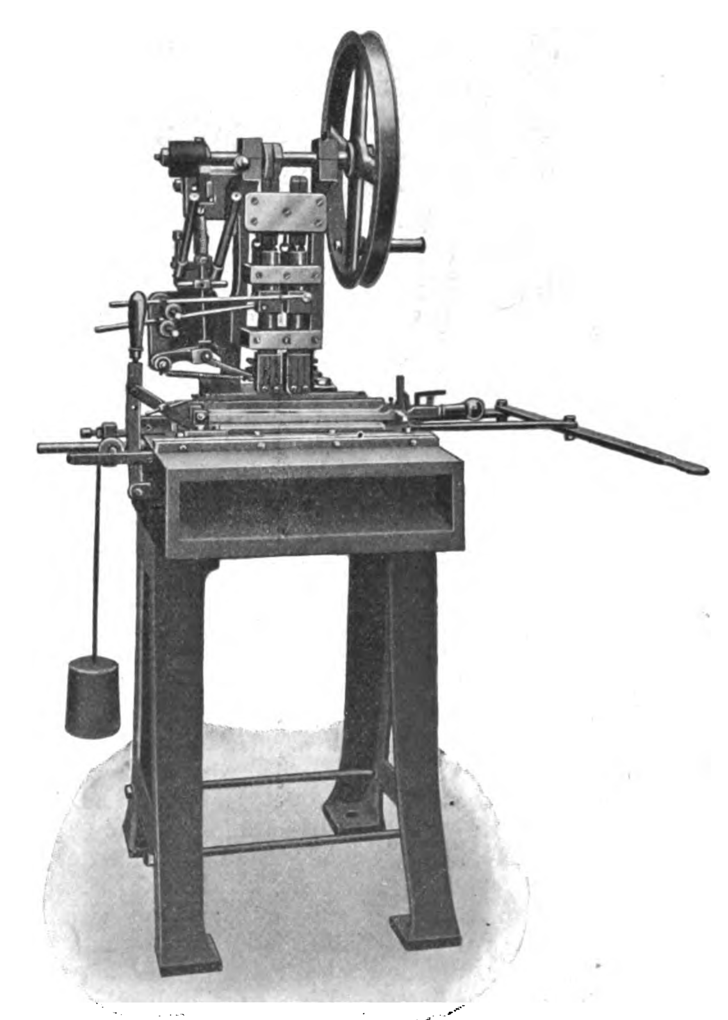


Fig. 17. Doubliermaschine und Kammstechmaschine (Ed. Meeh, Pforzheim).

zurückzuführen, daß zu damaliger Zeit in Deutschland allgemein noch keine leistungsfähigen Doubliermaschinen gebaut wurden, denn die Gummikammfabrikanten fertigten sich solche Maschinen nur für ihren eigenen Bedarf an, oder ließen sich solche nach ausländischem Muster herstellen. Zurzeit sind in Deutschland Doubliermaschinen aller Systeme in der Kammindustrie vertreten, d. h. wir finden deutsche, französische und englische Fabrikate. Doch muß anerkennend hervorgehoben werden, daß die deutschen Maschinen am meisten vertreten, sind. Einigen deutschen Maschinenfabriken ist es gelungen, im Laufe der Zeit erstklassige Fabrikate auf diesem Gebiete auf den Markt zu bringen und auch im Auslande machen sich die deutschen Konstruktionen immer mehr beliebt. Die Vorteile des Doublierens liegen hauptsächlich einmal darin, daß wir hierbei gleich zwei Kämme mit einemmale herstellen, das anderemal darin, daß wir durch dieses Verfahren keinen weiteren Abfall bekommen, als den durch das Anschrägen und Fräsen der Zähne entstehenden, während bei dem Aussägen der einzelnen Zähne die Zwischenräume uns schon ganz bedeutenden Abfall, besonders bei Kämmen mit weiten Zahnlücken liefern würden. Wenn sich die Maschine in guten Händen befindet, d. h. also richtig bedient wird, so verhält sich die Menge des Abfalles zwischen Doublieren und Sägen wie 3 zu 5. Daß nun bei unseren heutigen hohen Material-, besonders Gummipreisen die gewonnenen zwei bedeutende Ersparnisse ergeben, ist einleuchtend. Die gewöhnlichen Doubliermaschinen arbeiten entweder nur mit je zwei Messern für den groben und feinen Zahn, oder sogar nur mit einem Paar Messer, die sowohl für den groben als auch für den feinen Zahn dienen. Eine solche Maschine besteht aus einem tischartigen Untergestell, auf dem in Schienen ein Schlitten gleitet. Der Schlitten wird durch Hebel, die wieder durch Exzenter bedient werden, in Bewegung gesetzt. Gleichfalls sind Exzenter für die Messer, welche in einer Einspannvorrichtung befestigt werden, vorhanden. Diese zwei Messer sind in der Form der Zähne zueinander in schrägem Winkel eingestellt. Der Vorgang des Kammstechens ist nun kurz folgender: Die gut angewärmte Kammplatte wird in den in der Figur sichtbaren Schlitten mit Hilfe eines Hebels eingespannt; der Schlitten wird dann durch den rechts in der Figur sichtbaren Hebel mit der Hand soweit nach links verschoben, bis die Kammplatte mit dem ersten Zahn unter dem Messer steht und dann die Maschine in Bewegung gesetzt. Die Maschine arbeitet dann derart, daß, während das eine Messer sich hebt, der Schlitten das zu bearbeitende Stück um soviel vorwärts transportiert, als es die Breite des Zahnes erfordert, gleichzeitig senkt sich das andere Messer, durchschneidet das Material, hebt sich wieder und der Schlitten schiebt die Platte weiter, und das erste Messer schneidet wieder usw. Je nach der Breite der Zähne ist die Maschine beliebig verstellbar, so daß der Hub derselben und damit der Transport durch den Schlitten größer oder kleiner wird. Ebenso sind die Messer verstellbar, und auch die Länge der Zähne läßt sich durch Einsetzen längerer oder kürzerer Messer ganz beliebig gestalten. Als Unterlage der Kammplatten in den Doubliermaschinen verwendet man am besten Zinkblech oder Pappetafeln. Die letztgenannten sind öfters auszuwechseln, was sehr leicht und ohne besonderen Zeitverlust geschehen kann. Es ist indessen besonders darauf zu achten, daß die Messer der Maschine nicht zu tief in die Pappe und namentlich in das Zinkblech einschlagen. Die Messer sind nämlich als die empfindlichsten Teile dieser Maschinen zu bezeichnen. Schon bei ihrer Herstellung ist darauf zu achten, daß sie möglichst schlank und keinesfalls plump sind. Man verlange, daß sie nur aus gutem Stahl angefertigt werden und dieser in rot-

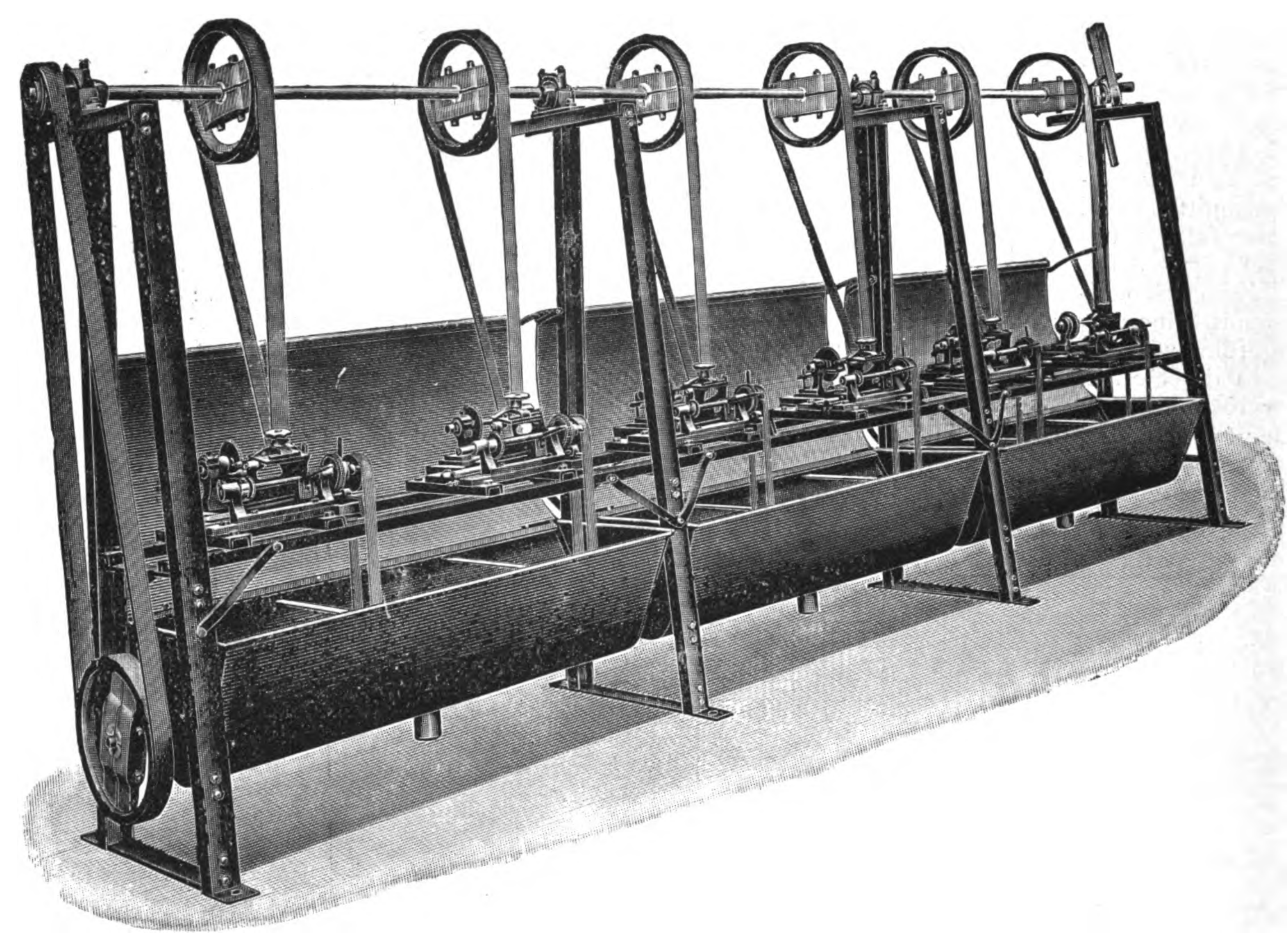


Fig. 18. Schmiedeeiserner Kammsägemaschinenständer (Fritz Huck, Krefeld).

warmem Zustande abzuhämmern ist, damit die Messer möglichst widerstandsfähig sind. Messer, welche aus Stahlblech gefertigt sind, ohne gehämmert zu sein, halten lange nicht so gut und liefern bei weitem nicht so gute Fabrikate. Das Härten der Messer muß ebenfalls mit

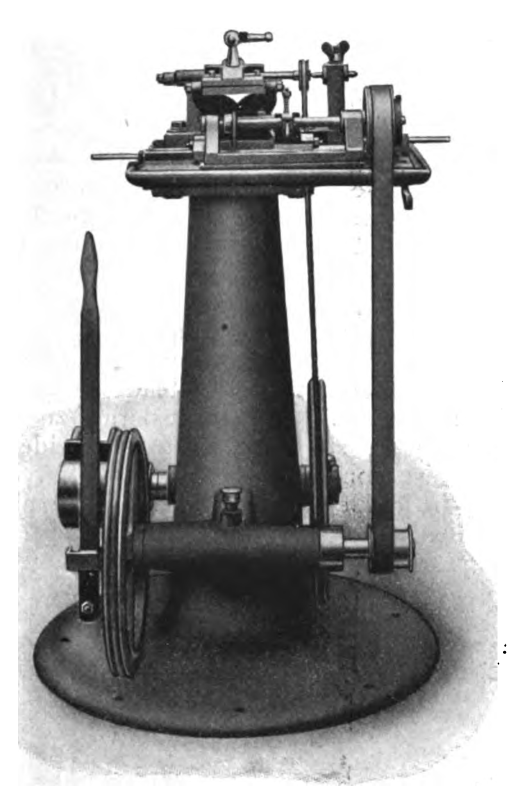


Fig. 19. Kammschneidemaschine (Ed. Meeh, Pforzheim).

größter Vorsicht geschehen, besonders dürfen sie sich nicht verziehen, da sie dann vollständig unbrauchbar sind. Beim Feilen der Messer ist darauf zu achten, daß die Haken, die das Abschneiden der Zähne besorgen, ganz gleichmäßig hoch und stark sind, da, wenn dies nicht der Fall ist, kein schöner gleichmäßiger Grund der Kämme erzielt werden kann. Denn wenn die Haken nicht scharf und eckig sind, so wird der Grund der Kämme halbrund oder sogar zackig. Auch nach dem Abziehen auf einem Abziehstein ist endlich darauf noch zu achten, daß sich kein Grat an den Seiten derselben gebildet hat. Da es auch vorkommen kann, daß sich während der Verarbeitung ein Grat an den Messern bildet, so ist derselbe sofort abzunehmen und zu diesem Zwecke die Messer aus der Maschine zu nehmen, um den Grat zu entfernen. Denn hat sich ein Grat an den Messern gebildet und wird trotzdem mit denselben weiter gearbeitet, so wird die Innenseite der Kammzähne sehr rauh, so daß der Kamm bei seinem Gebrauch in den Haaren hängen bleibt und mitunter nicht geringe Schmerzen verursachen kann und wird naturgemäß vom Abnehmer beanstandet.

Auf den Doubliermaschinen lassen sich alle Sorten Kämme rasch und billig herstellen, deshalb wird dieses Verfahren namentlich für billigere Kämme vielfach angewendet. Doch wenn die Messer in der Maschine gut eingestellt sind, der Schnitt ein glatter ist, so kann der doublierte Kamm mit jedem geschnittenen Kamm konkurrieren, ausgenommen allerdings feine Qualitätsware mit sehr engen Zwischenräumen.

Ein Hauptübelstand, der sich beim Doublieren der Kämme öfter bemerkbar macht, ist das sogenannte Mischen, d. h. also, daß die Zähne an demselben Kamm in der Reihenfolge einmal dick und einmal dünn ausfallen; die Ursache des Mischens kann teils an der Maschine, teils aber auch am Arbeiter liegen. Wird nämlich die Maschine zu warm, so geht sie sehr leicht und die Folge ist, daß sie mischt. Andererseits kann das Mischen auch von den Messern kommen; in diesem Falle ist als charakteristisches Zeichen immer zu beobachten, daß das Mischen immer auf der Unterseite des Kammes stärker hervortritt. Läuft die Maschine leicht, so ist der Schlitten fester anzuziehen. Kommen jedoch die Messer in Frage, so sind die Messer aus der Maschine zu entfernen, nachzusehen und falls sich der Grund des Mischens nicht finden sollte, was allerdings selten der Fall ist, durch neue zu ersetzen. Bei zu klobig zugefeilten Messern kommt es häufig vor, daß sie bei starkem Material an der Oberseite des Kammes und zwar auf derjenigen Seite, die den Messern entgegensieht, den Zahn mitunter verdrängen und dieser dann

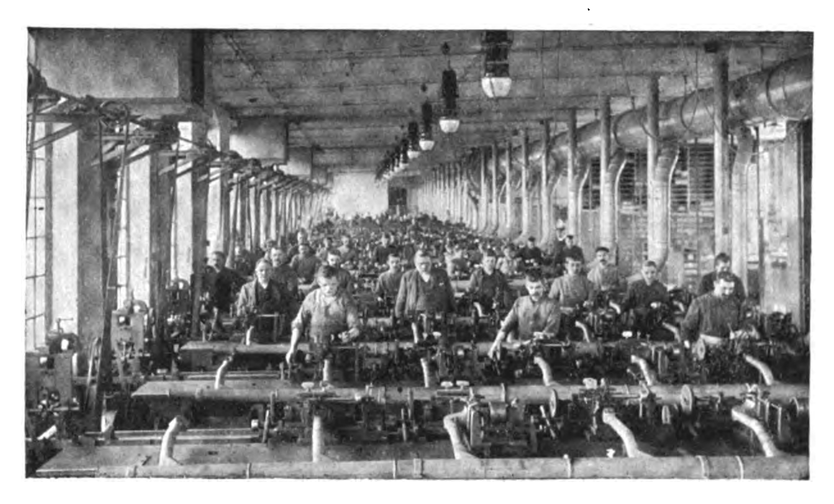


Fig. 20. Kammschneiderei (Hannoversche Gummiwerke „Excelsior", Hannover-Linden).

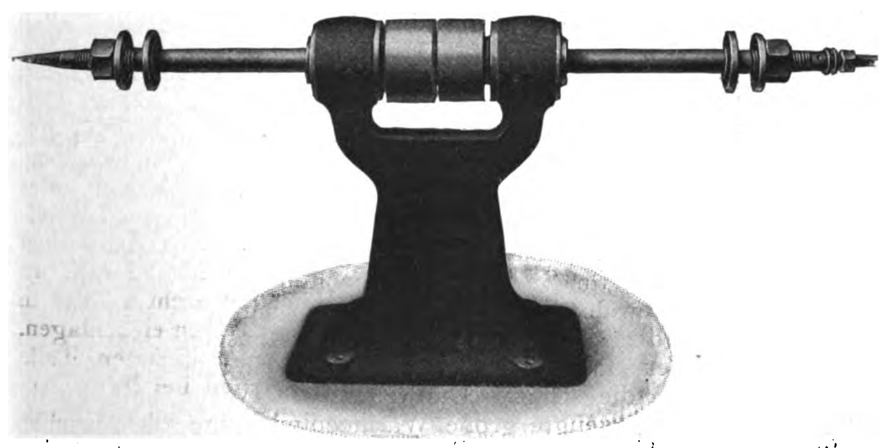


Fig. 21. Schleif- und Poliermaschine für Kämme mit Kugellager (Hugo Dietzel, Hannover).

jedesmals schief in dem Kamm steht, deshalb müssen die Messer, wie bereits erwähnt, stets schlank und allmählich verlaufend zugefeilt sein.

Viele deutsche Gummiwarenfabriken benutzen aber auch Doubliermaschinen, welche mit einem sogenannten Pantograph ausgestattet sind. Diese Maschinen besitzen dann drei Messer für den groben Zahn, außerdem ist in die Maschine eine Schablone eingebaut, welche genau dem Kammmuster entspricht. Die Schablone gibt nun dem Pantograph die Führung, welcher seinerseits diese wieder auf die Messer überträgt und zwar in der Weise, daß der Grund des Kammes genau der Form desselben angepaßt ist. Zu derselben Zeit, in welcher



der grobe Zahn doubliert wird, sticht ein anderes Messerpaar den feinen Zahn aus. Dieses Messerpaar wird jedoch vom Pantograph nicht beeinflußt, so daß ein grader Grund erzielt wird. Man wendet also den Pantograph hauptsächlich bei Kämmen mit gebogener oder geschweifter Fasson an. Der Vorteil des Pantograph besteht nun darin, daß bei seiner Anwendung das sonst übliche und notwendige Nachschneiden der groben Zähne und die damit verbundenen Verluste und Nachteile in Wegfall kommen. Außerdem gestattet er ein gleichmäßigeres, exaktes Arbeiten.

Bei den einzeln vorgeformten Kammplatten sowohl wie bei denjenigen Kammplatten, welche aus den Originalhartgummiplatten herausgearbeitet sind, werden die Zähne ausschließlich mit sogenannten Kammschneidemaschinen ausgeschnitten. Es sind dies hauptsächlich Artikel mit feinen Zähnen, wie Frisier-, Staub-, Locken- und Etuikämme, für welche nur dieses Verfahren zur Herstellung der Zähne anwendbar ist und für die das

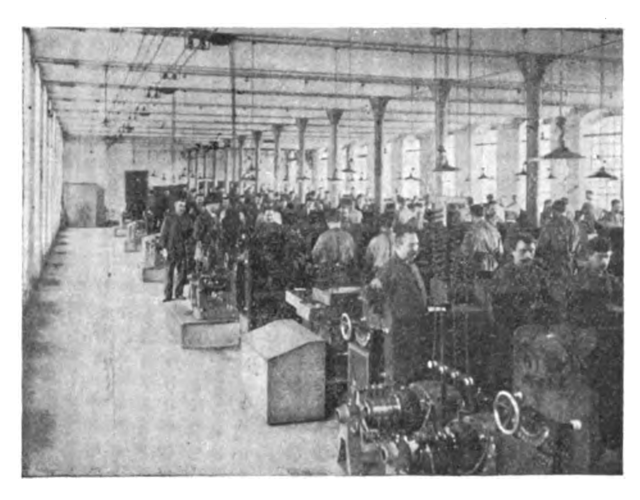


Fig. 22. Kammpoliersaal (Hannoversche Gummiwerke „Excelsior", Hannover-Linden).

Doublierverfahren nicht in Betracht kommen kann. Das Aussehen der geschnittenen Kämme ist auch ein bedeutend sauberes und eleganteres als das der gestochenen. Die einzelnen Systeme der Kammschneidemaschinen unter sich sind sehr verschieden und dieser Umstand bedingt es, daß zur sachlich richtigen Bedienung derselben eine reiche Erfahrung und eingehende Maschinenkenntnis bei den Arbeitern vorhanden ist. Fig. 17 zeigt eine automatische Maschine mit ihrem Untergestell, wie sie für Staubkämme in Anwendung ist. Das Schneiden selbst, welches als eine der heikelsten Arbeiten in der Kammfabrikation zu betrachten ist, geht in folgender Weise vor sich. Die zu schneidende Kammplatte wird in die Kluppe eingespannt und der Schlitten soweit nach links geführt bis die Kammplatte direkt vor der Säge steht. Beim Schneiden wird dann der Schlitten mit Kluppe und Kammplatte durch einen Exzenter gegen die schnellrotierende Säge gedrückt und hierauf wieder durch eine Feder von der Säge automatisch zurückgezogen. Alsdann gleitet der Schlitten durch eine Radübersetzung um einen Zahn nach rechts und es folgt wieder der eben beschriebene Vorgang des Schneidens, der sich so oft wiederholt, bis alle Zähne geschnitten sind. Der bei dem Schneiden erzeugte Staub wird in Gefäßen, die unter der Maschine stehen, gesammelt und nach dem Reinigen zur weiteren Verwendung aufbewahrt. Ein Hauptaugenmerk ist bei den Schneidemaschinen auf das Schärfen und Einspannen der Säge zu richten, da es einleuchtend ist, daß die geringste Verschiebung im Lager oder Lockerung der Säge sich auf die Herstellung der Zähne überträgt und ungleichmäßige und unsaubere Ware liefert. Für den feinen Zahn kommen Sägen in einer Stärke von nur 0,15 bis 0,5 mm in Betracht. Um diese zu schärfen, half man sich früher ausschließlich in der Weise, daß man die Säge auf ein sehr sorgfältig wagerecht glatt gehobeltes Brett auflegte und mit demselben auf einer Werkbank einspannte oder auf einem ebenen Tisch befestigte. Darauf nahm man eine scharfe, nicht zu starke Dreikantfeile, feilte die Zähne der Säge auf beiden Seiten und die Spitzen derselben recht gleichmäßig und scharf ab, worauf dann der beim Feilen auf beiden Seiten entstandene Grat sorgfältig entfernt wurde. Bei dieser Arbeit kam es nun leicht vor, daß bei nicht ganz gleichmäßiger Auflage der Säge diese beim Feilen verbogen wurde und beim Rotieren schleudern mußte. Ein Reparieren des Schadens durch Hämmern war meist ohne Erfolg, so daß derartig verdrückte Sägen überhaupt nicht mehr zum Schneiden der Kämme benutzt werden konnten. Nach dem Feilen wird die Säge in die Welle eingespannt, damit das „Ablaufen" vorgenommen werden kann. Beim Einspannen ist darauf zu achten, daß die Welle nicht zu stark zwischen den beiden Körnern eingeklemmt ist, sondern daß sie ein wenig, wenn auch nur einen winzig kleinen Spielraum hat, damit sie spie-

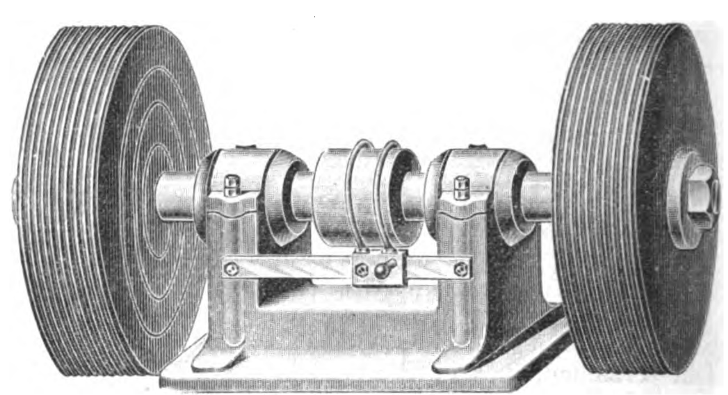


Fig. 23. Schleif- und Poliermaschine mit Leder- und Tuchrad (Lorenz & Pollermann, Altenburg, S.-A.).

lend leicht rotieren kann. Ist nämlich die Führung der Welle zu stramm, so ist die Gefahr vorhanden, daß sie sich warm läuft und die Spitzen der Körner sich in den Vertiefungen festbrennen, so daß die Welle nicht mehr gleichmäßig rotiert, daß sie sich „lahm" läuft, wie der Fachmann sagt. Ist dagegen die Führung der Welle zu lose angezogen, so wird die Säge beim Schneiden schlagen und wird man fehlerhafte Kämme erhalten. In beiden Fällen ist also an ein exaktes Arbeiten nicht zu denken, es sind deshalb Kugellager für Kammschneidemaschinen vorteilhafter als solche mit Lagerung in Körnerspitzen, da die ersteren sich nicht stark und schnell abnutzen und deshalb ein exakteres Arbeiten gewährleisten. Zum „Ablaufen" bedient man sich eines Schmirgelsteines, um die Spitzen derjenigen Zähne, welche weiter als die übrigen hervorstehen, gut abzustoßen. Diese müssen dann wieder mit einer sehr feinen dreikantigen Feile mit Doppelschließsieb, am besten mit einer sogenannten Stubbsfeile, einzeln nachgefeilt und der entstandene Grat wiederum abgenommen werden. Das letztere geschieht am besten dadurch, daß man mit der einen Hand die Welle langsam dreht und die Feile an die Säge leicht anlegt. Von der vorstehenden Schärfmethode ist man jedoch immer mehr abgegangen, seitdem hierfür Spezialmaschinen konstruiert sind, die sich gut bewährt haben. Es ist natürlich selbstverständlich, daß diese kleinen empfindlichen Kammschneidemaschinen immer sauber und gut geschmiert sein müssen, da schon durch die schnelle Umdrehung der Welle und die dadurch erzeugte große Wärmeentwicklung die Maschine an sich stark abgenutzt wird. Daß diese Art der Fabrikation, das Schneiden der Zähne, etwas mehr Abfall

erfordert, als das Doublieren, ist natürlich, da die Zwischenräume, die bei letzterem Verfahren die Zähne des zweiten Kammes bilden, beim Ausschneiden als Abfallstaub herausfallen. Der nach dem Schneiden zwischen den Zähnen haftende Staub wird mit einer rotierenden, trockenen Bürste entfernt. Bei den doublierten Kämmen müssen jetzt noch die Eckzähne sämtlicher Kämme an einem Sandstein auf gleiche Höhe geschliffen werden. Alsdann haben wir die Kämme, sowohl doublierte als auch geschnittene, natürlich erst noch in ganz rohem Zustande vor uns, denn die Zähne sind noch scharfkantig, gleichmäßig dick etc. etc., alles ist noch eckig und muß „gebrochen", zugespitzt und abgerundet werden. Diese weitere Bearbeitung geschieht mittels des Fräsers. Ist dieses geschehen, so geht man wieder zum Bimsen über, was wiederum in der Reiberei ausgeführt wird. Der Kamm wird zu diesem Zweck in eine Schablone gelegt, in ein Gemisch von Bimssteinmehl, Kohlenstaub und Wasser getaucht und dann gegen einen nassen Lederpuff gedrückt. Diese Lederpuffs besitzen eine Umdrehung von ziemlich hoher Tourenzahl und bewegen sich langsam nach rechts und links hin und her. Nach dem Bimsen werden noch die Spitzen der Zähne abgestumpft, da sie sonst zu scharf sein und die Kopfhaut bei dem Gebrauch aufritzen würden. Jetzt werden die gebimsten Kämme in kaltem Wasser gewaschen und sind dann zum Polieren fertig.

Das Polieren besteht aus drei Stufen: 1. Vorpolieren, 2. Fertigpolieren, 3. Schönpolieren. Zum Vor- und Fertigpolieren verwendet man Puffs, welche aus Barchent und Biber bestehen. Als Poliermittel wird für das Vorpolieren Trippel und Wasser angemengt. Die Kämme werden in dieses Gemisch eingetaucht und dann so lange sanft gegen den Polierpuff gedrückt bis sie Glanz zeigen. Ein zu starkes Drücken ist hierbei aber unbedingt zu vermeiden, da durch die heftige Reibung an der Oberfläche leicht eine derartige Hitze entwickelt wird, daß die obere Schicht des Kammes verbrennt. Alsdann wird die beim Schneiden oder Doublieren entstandene braune Fläche des Zahnes durch Bestreichen mit Leinöl in Schwarz übergeführt und der Kamm an einer rotierenden nassen Bürste ausgebürstet. Es folgt jetzt das Fertigpolieren. Hierfür verwendet man das Poliermittel Trippel, welcher statt mit Wasser mit Oel angerührt ist und verfährt ebenso wie beim Vorpolieren. Endlich wird dann noch durch das Schönpolieren Hochglanz auf den Kämmen erzeugt. Man benutzt hierfür Schönpolierpuffs, welche nur aus Barchendscheiben bestehen und durch genügende Zwischenlagen weich gemacht sind.

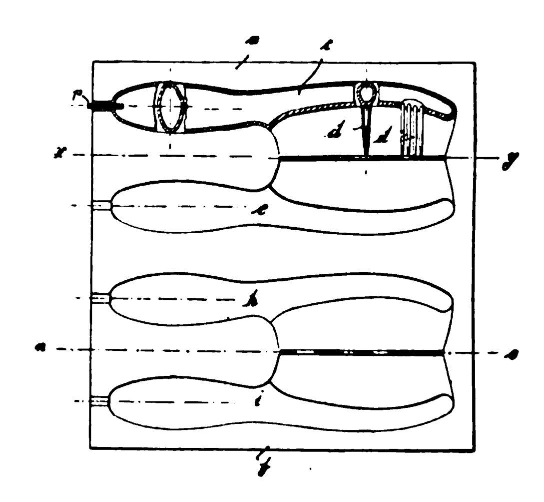
Die Herstellung der verschiedenen Zierkämme, von Hohlkämmen und gebogenen Kämmen erfordert eigenartige Formgebung, insbesondere Biegen etc. Diese Spezialtypen werden denn auch meistens nach patentierten Verfahren hergestellt, von denen folgende zwei mitgeteilt seien.

1. Verfahren zur Herstellung von Hohlkämmen oder anderen Hohlkörpern aus Kautschuk. D. R.-Patent Nr. 170118 vom 19. Februar 1904 für Dr. Heinr. Tran & Söhne, vorm. Harburger Gummi-Kamm-Co. in Hamburg.

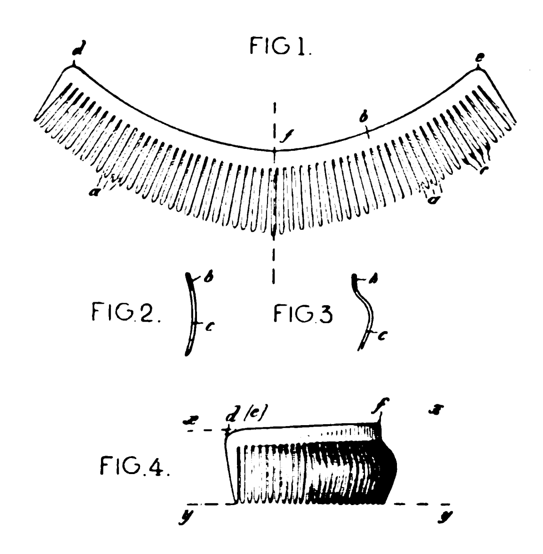
Patentanspruch: „Verfahren zur Herstellung von Hohlkämmen oder anderen Hohlkörpern aus Kautschuk, die nur mit Metallfolie bedeckt vulkanisiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke des freien Austritts der Luft während der Vulkanisation zwischen die unvulkanisierten Kammhälften ein Röhrchen aus beliebigem Material eingelegt wird, welches nachträglich im fertigen Gegenstande verbleibt und mit der Kammoberfläche zugleich bearbeitet wird".

Beschreibung: Bisher mußte man beim Vulkanisieren von Kautschukkörpern eine Oeffnung lassen, die den Austritt der sich ausdehnenden Luft zuließ. Das spätere Verschließen dieser Oeffnung war zeitraubend und kostspielig. Kleine Löcher schließen sich beim Vulkanisieren zumeist von selbst, so daß die Luft nicht entweichen konnte. Das neue Verfahren besteht in der Einlage eines Metallröhrchens, das den Austritt der Luft vermittelt.

In der Abbildung bezeichnen die Buchstaben c und e, h und i die eingepreßten Hohlräume, x und y, n und o die Achse, um die die einzelnen Tafeln zusammengeklappt werden, d ist Grundschnitt eines Hohlkammes. Das Ganze liegt auf dem Zinnfolienblatt a—b.



Das Röhrchen p ist so eingelegt, daß es mit dem einen Ende in den Hohlraum c, mit dem andern über den Rand der Zinnfolie hinwegragt, so daß die Luft aus c ins Freie entweichen kann. Dieses Röhrchen bleibt in der Masse. Nach beendeter Vulkanisation wird einfach der äußere Teil entfernt, das sehr kleine Loch ist mit bloßem Auge kaum sichtbar. Das Röhrchen wird zweckmäßig aus Hartgummi hergestellt, ev. kann man es aus einer Masse herstellen, die etwas härter ist als die des Arbeitsmaterials. Es erweicht dann erst am Schluß der Vulkanisation, wobei es sich dann schließt. Dies ist ungefährlich, denn sobald die Höchsttemperatur der Vulkanisation, die etwa bei 150° C. erreicht ist, dehnt sich die Luft nicht mehr aus, und der Verschluß der Röhre ist dann nicht mehr schädlich.



2. Verfahren zur Herstellung von Einsteckkämmen. D. R.-Patent Nr. 183163 vom 30. Oktober 1905 für Thomas und Crasser in Berlin.

Patentanspruch: „Verfahren zur Herstellung von Einsteckkämmen, dadurch gekennzeichnet; daß unter Erwärmen aus einer Platte ein Kamm mit um die hohe Kante gebogenem Rücken und nach außen gespreizten Zähnen ausgestanzt wird von der Form, daß nach dem

Biegen des ausgestanzten Werkstückes in die Kopfform die Spitzen der Zähne einerseits und der Rand des Kammrückens andererseits in je einer Ebene liegen".

Beschreibung: Die Herstellung von Einsteckkämmen mit gebogenen Zähnen geschah bisher in mehreren getrennten Arbeitsgängen, indem man erst aus rechteckigen Platten die Zähne ausschnitt, sägte oder stanzte und dann die Zähne bog, indem sie erwärmt über entsprechende Formen gebracht wurden; dann spreizte man die Zähne, daß sich ihr Abstand von einander nach außen erweiterte. Zum Schluß wurde der Kamm der Kopfform angepaßt und um seine flache Kante gebogen usw. Einzelne dieser Arbeiten wurden in einem Arbeitsgange erledigt.

Das neue Verfahren will diese Arbeiten vereinfachen. Es wird das ganze Werkstück, wie in Fig. 1 gezeigt, direkt in der Form mit gekrümmten Rücken und gespreizten Zähnen ausgestanzt, wobei die Zähne zugleich gerundet und gebogen werden. Darauf wird der Kamm hufeisenförmig gebogen, worauf die Oberkante des Kammrückens in einer Ebene (Fig. 4), die Zähne in einer Ebene (y—y) liegen.

Die Fabrikation hohler Kautschukbälle.

Von Ingenieur P. Hoffmann, Berlin-Friedenau. (Schluß.)

Die Vulkanisation.

Zur Vulkanisation werden die Ballwerkstücke in metallene, zweiteilige Formen eingeschlossen, welche in einen Vulkanisierkessel eingebracht und mittels Dampf auf die Vulkanisiertemperatur erhitzt werden. Die Dauer der Vulkanisation ist von der Zusammensetzung der Kautschukmasse abhängig, sie beträgt vielfach 50—80 Minuten bei einem Dampfdruck von $3-3^1/_2$ Atmosphären. Um das Ankleben des Kautschuks in den Formen zu verhindern, streicht man diese mit einem der üblichen Mittel ein, z. B. Sodalösung, oder bestäubt sie mit Talkum. Die Formen enthalten je nach der Größe der Bälle mehr oder weniger Bohrungen, nicht selten werden Formen mit 100 Bohrungen benutzt. Nach dem Vulkanisieren werden die Formen rasch abgekühlt, etwa durch Einlassen von kaltem Wasser in den Vulkanisierkessel, dann geöffnet und entleert. An Stelle eines Vulkanisierkessels verwendet man vielfach die bekannten Pressen oder auch Kesselpressen, auch selbständige heizbare Formen sind im Gebrauch. Diese bestehen aus zwei durch ein Scharnier miteinander verbundenen Platten, welche die Formbohrungen enthalten und im Innern mit Kanälen zur Hindurchleitung von Dampf oder Kühlwasser versehen sind. Zum Zusammenhalten der Platten dienen Klappschrauben oder sonstige Preßvorrichtungen.

Einzelne Formen, besonders für große Bälle werden bei der üblichen Herstellung aus Gußeisen verhältnismäßig schwer und besitzen eine große Masse, so daß ihre Erhitzung ebenso wie ihre Abkühlung ziemlich viel

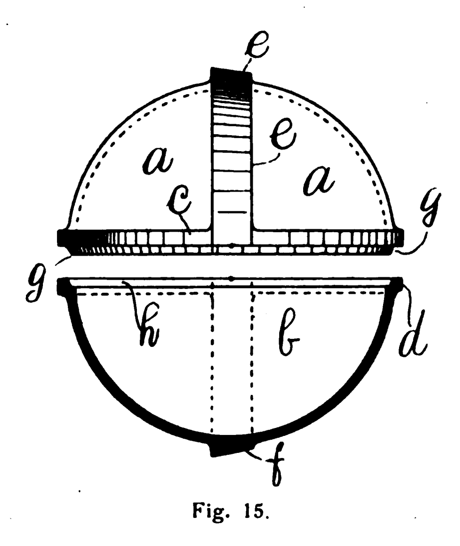


Fig. 15.

Zeit erfordert Um diese Uebelstände zu vermeiden, benutzt H. J. Doughty (D. R.-P. Nr. 129114) Formen aus dünnwandigem Metall (Fig. 15), deren Teile a, b durch äußere Rippen c, d, e, f versteift sind. Die Formteile passen in einem Falz g, h zusammen und werden durch einen innen kegelförmigen Ring gegeneinandergepreßt, der über die entsprechend gestalteten Rippen e, f geschoben wird. Diese Formen lassen sich nicht nur schnell erhitzen und abkühlen, sondern auch wegen des einfachen, dabei aber sicheren Verschlusses leicht öffnen und schließen.

Wie bereits erwähnt, wird der Kautschuk gegen die Formwände dadurch gepreßt, daß ein in den Hohlkörper eingefüllter Stoff bei der Vulkanisationstemperatur Dämpfe oder Gase von der zum Anpressen erforderlichen Spannung bildet. Dieser Druck auf die Innenwandung der Ballwerkstücke kann auch in anderer Weise erhalten werden, z. B. nach einem Vorschlage von G. J. Brunessaux (D. R.-P. Nr. 97787) durch Evakuieren der Formen oder des diese enthaltenden Kessels. Die

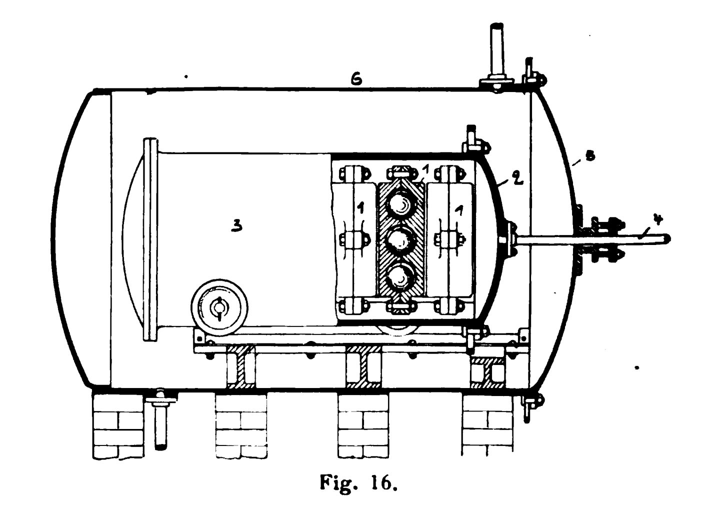


Fig. 16.

Figur 16 zeigt die hierzu erforderliche Einrichtung teilweise im Schnitt. Die Form 1 befinden sich in einem fahrbaren Kessel 3, der in dem Vulkanisierkessel 6 auf Schienen läuft und am Deckel 2 ein Rohr 4 trägt, das durch eine Stopfbüchse im Deckel 5 des Kessels 6 nach außen geführt ist. Durch dieses Rohr wird die Luft aus dem Kessel 3 und damit aus den Formen 1 ausgepumpt, so daß die in den Ballwerkstücken vorhandene Luft den Kautschuk an die Formwandungen anpreßt. Damit das Auspumpen der Formen erfolgen kann, sind diese so ausgebildet, daß sie nicht völlig dicht schließen, oder sie sind mit Kanälen versehen, die von den Formräumen nach außen geführt sind. Der Kessel 6 wird natürlich zur Vulkanisation mit Dampf gefüllt. Im übrigen ist die Vulkanisation von der sonst üblichen nicht verschieden.

H. Hamet (D. R.-P. Nr. 123469, Oesterr. P. Nr. 5505, Brit. P. Nr. 8567 v. Jahre 1900, Amerik. P. Nr. 674060) führt zum gleichen Zweck in die Werkstücke ein heißes Druckmittel, z. B. Luft, ein und bedient sich hierbei der in Figur 17 dargestellten Vorrichtung. In

einer festen Platte 1 und einer beweglichen Platte 2 sind Formen 3 befestigt, die aus dünnwandigem, gedrücktem oder getriebenem Metall bestehen. Sie werden durch in den Hohlraum der Platten 1 und 2 eingeleiteten Dampf erhitzt, der durch Rohr 4 einströmt, das einen von der Vorrichtung gesteuerten Hahn 5 besitzt. Wird die Platte 2 nach dem Einlegen der Ballwerkstücke in die Formen durch Kurvenscheiben 6 nach

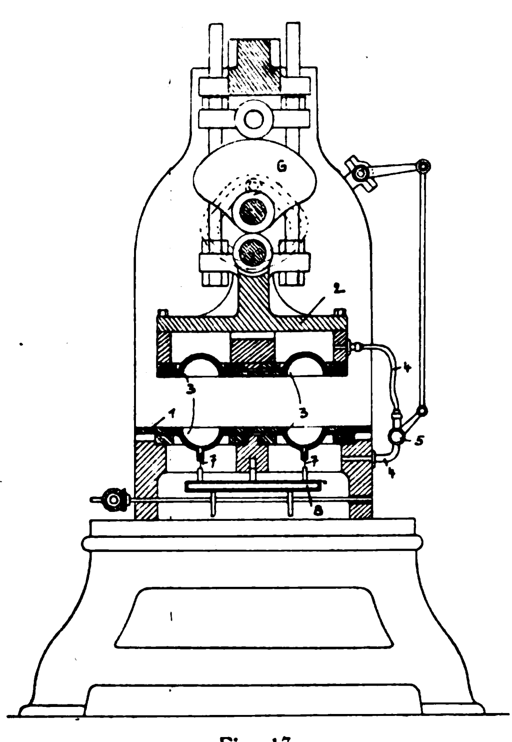


Fig. 17.

unten bewegt und legt sich auf die Platte 1, dann wird Hahn 5 geöffnet, sobald die Platte 2 indessen nach Beendigung der Vulkanisation angehoben wird, wird der Hahn geschlossen. Unterhalb der Platte 1 ist eine Kammer 8 auf exzentrischen Scheiben derart gelagert, daß sie durch Drehen der Scheiben gehoben und gesenkt werden kann. Diese Kammer trägt eine Anzahl von Hohlnadeln 7, die durch eine Führung hindurch in die unteren Formhälften eindringen können. Mittels dieser Nadeln wird in die Bälle heiße Luft eingeblasen, welche sie aufbläht und gegen die Formwandungen preßt. Bevor jedoch die Formen zur Entnahme der Bälle geöffnet werden, wird die Luft aus den Bällen soweit herausgelassen, daß kein gefährlicher Druck im Ball herrscht. Mit Rücksicht auf das Einblasen von Luft müssen die Werkstücke so in die Formen gelegt werden, daß der Verschlußpfropfen sich über den Nadeln befindet, damit das durch die Nadeln erzeugte Loch sich ohne weiteres schließen kann.

Vollendungsarbeiten.

Nach der Vulkanisation muß der Ball noch verschiedenen Bearbeitungen unterworfen werden, um ihm das gewünschte Aussehen zu geben. Hierzu gehört auch das Füllen mit Luft von der nötigen Spannung. Zunächst wird indessen der Ball von den in ihm enthaltenen Zersetzungsstoffen des Blähmittels befreit, indem er mit einer durch den Pfropfen hindurchgeführten Hohlnadel angebohrt und ausgepumpt wird. Unmittelbar im Anschluß daran wird durch die Nadel Druckluft in den Ball geleitet, bis er in der gewünschten Weise aufgeblasen ist. Dies kann leicht mittels einer Schablone kontrolliert werden. Nach dem Herausziehen der Nadel schließt sich die feine Bohrung im Pfropfen zwar meist von selbst, oder wird durch seitliches Zusammendrücken des Pfropfens geschlossen, vielfach drückt man aber noch Kautschukkitt in die Bohrung hinein. Da die Luft Sauerstoff enthält, dem gegenüber Kautschuk nicht indifferent ist, benutzt man zum Aufblasen der Bälle mit Vorteil Stickstoff, der sich auch in Bezug auf das Diffundieren günstiger verhält als Luft. Während früher hierfür besondere Anlagen vorgesehen werden mußten, bildet heute die Beschaffung des Stickstoffes keinerlei Schwierigkeiten, da er als Nebenprodukt bei der Luftverflüssigung, beziehungsweise der Sauerstoffgewinnung erhalten wird.

Weiterhin müssen die Formnähte an den Bällen sorgfältig entfernt werden, was durch Schleifen geschieht, zum Teil in Schleiftrommeln. Bevor die nunmehr fertigen Bälle ihr äußeres Kleid erhalten, läßt man sie längere Zeit lagern, da man gefunden hat, daß sie hierdurch qualitativ besser werden, sie schlagen hierbei aus, das heißt überziehen sich mit einer feinen Schwefelschicht. Sind die Bälle abgelagert, dann werden sie nochmals aufgeblasen, da ihre Spannung meist nachgelassen hat, und endlich gefärbt, mit Bildern versehen, bemalt oder mit Stoff überzogen.

Das Färben und Bemalen ist fast stets Handarbeit, es werden die Farben nach dem Grundieren mittels eines Pinsels aufgetragen. Vielfach sitzen die Bälle hierbei auf einer Scheibe, die in Umdrehung versetzt wird, durch Gegenhalten des Farbpinsels, während der Ball rotiert, können die verschiedenartigsten Muster erzielt werden. Eine Maschine zur Ausführung derartiger Arbeiten ist in Figur 18 veranschaulicht. Sie besteht nach

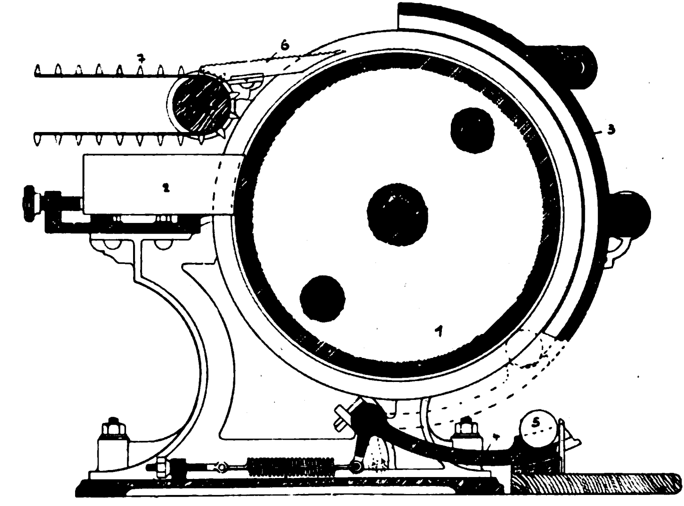


Fig. 18.

einem Vorschlage von G. L. Hille, G. A. und M. A. Audsley (D. R.-P. Nr. 54063, Brit. P. Nr. 18344 v. J. 1889) aus einem Rade 1, daß mit Druckflächen versehen ist, die entsprechend der Form des herzustellenden Musters gestaltet sind. Meist handelt es sich darum, Bälle mit zwei Farben auf den beiden Ballhälften gleichmäßig zu färben, die Druckflächen haben daher die Gestalt von Viertelkreisringen, sie können aber auch sehr verschieden geformt und mit Gravierungen ausgestattet sein. Das Einfärben der Druckflächen geschieht mittels Farbrollen oder Kissen 2. Dieses Rad wird teilweise von einer Führung 3 umgeben, die zwischen den Druckflächen den zum Hindurchtritt der Bälle nötigen Raum freiläßt. Damit die Bälle nur auf dem Radumfang laufen und sich nicht noch außerdem drehen, ist die Führung 3 mit kleinen Spitzen oder Zähnchen versehen. Das Einbringen der Bälle in die Maschine erfolgt mittels einer Schaufel 4, die unterhalb des Rades drehbar gelagert ist und durch ein Hebelgestänge periodisch gegen das Rad 1 bewegt wird (vgl. gestrichelt eingezeichnete Stellung). Der Ball wird auf diese Schaufel

aufgelegt, gegen das Rad 1 gedrückt, von diesem mitgenommen und gelangt an der Führung 3 um das Rad herum, bis er von einem Abstreifer 6 aufgenommen und

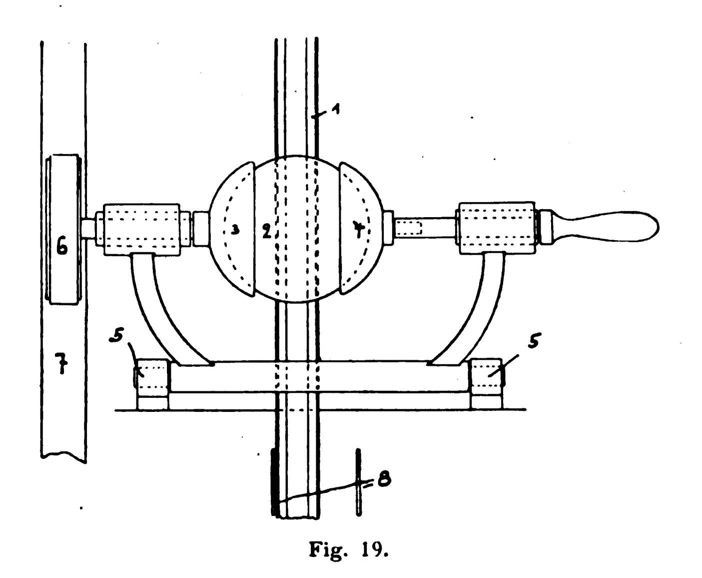


Fig. 19.

einem endlosen mit Zacken besetzten Bande 7 zugeführt wird, daß ihn zu einer Trockenvorrichtung befördert. Eine einfachere Vorrichtung zur teilweisen Bemalung zeigt Figur 19. Das Muster befindet sich auf einem Rade, das in irgend einer Weise eingefärbt wird. Der Ball 2 wird zwischen zwei Schalen 3, 4 eingespannt, die in einem um Zapfen 5 drehbaren Lagergestell angeordnet sind. Dieses Gestell wird nach dem Einsetzen des Balles gegen das Rad 1 gedrückt, hierbei kommt eine auf der Achse der Schale 3 sitzende Scheibe 6 mit einer umlaufenden Scheibe 7 in Berührung, wird dadurch mitgenommen und der Ball demgemäß in Umdrehung versetzt. Nach dem Bemalen wird das Gestell nach vorn gedreht und der fertige Ball auf die Führungen 8 abgelegt.

Außer regelmäßigen Mustern werden auch mancherlei Bilder von geschickter Hand auf die Bälle aufgebracht, meist benutzt man indessen hierfür das bekannte Abziehbilderverfahren.

Nach dem Bemalen überzieht man die Bälle in der Regel mit einem farblosen Lack.

Ferner sei noch das sogenannte Emaillieren der Bälle erwähnt, das darin besteht, das ein Ueberzug aus einer gefärbten Kautschuklösung aufgebracht wird, der mittels Chlorschwefeldampf vulkanisiert wird.

Bei den Tennisbällen ist es erforderlich, den Kautschukball mit einem Stoffüberzug zu versehen. Man verwendet hierzu zwei eigenartig gestaltete Filzstücke, die den Ball völlig einschließen. Diese Stoffstücke und der Ball werden zunächst mit Kautschuklösung eingestrichen, sodann die Filzstücke aufgebracht und an den Rändern miteinander sorgfältig vernäht.

Bestimmungen des Handelswertes von Holzkonservierungsmitteln.

Von Howard F. Weiß. stellv. Direktor im Forest Products Laboratory Madison Wis.[1])

(Aus den Original Communications des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

Für die Untersuchung auf ihre Tauglichkeit als Holzkonservierungsmittel wurden dem Verfasser alle möglichen Rückstände und Abfälle der Industrie zugesandt. Diejenigen, deren Brauchbarkeit überhaupt in Betracht kam, wurden namentlich auf die Wirtschaftlichkeit ihrer Anwendung geprüft; denn durchschnittlich 70 pCt. von den Gesamtkosten der Holzkonservierung entfallen auf das Konservierungsmittel, und wenn man bedenkt, daß bei Kohlenteerkreosot das Fünfzigfache von dem verwendet wird, was eigentlich zur Verhinderung des Pilzwachstums genügen müßte, so ist leicht zu ersehen, daß das Problem der Verbilligung beim Konservierungsmittel beginnen muß. Bei einer Untersuchung der bekanntesten Mittel wurden ins Auge gefaßt: 1. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Konservierungsmittels. 2. Die Einwirkung auf die Festigkeit des damit behandelten Holzes. 3. Die Leichtigkeit seines Eindringens in das Holz. 4. Das Festhaften im Holze, was von der Leichtigkeit abhängt, mit der das Mittel verflüchtigt oder ausgelaugt wird, 5. Die Brennbarkeit des konservierten Holzes. 6. Die Giftwirkung auf das Wachstum von holzzerstörenden Pilzen. 7. Die ätzende Wirkung auf Stahl. 8. Die Wirkung auf Farbenanstrich, der nach beendeter Konservierung erfolgt. Nachträglich untersuchte man noch das Verhalten des Konservierungsmittels als Elektrolyt und bei der Verunreinigung von Trinkwasser. — Zur Prüfung verwendete man vollkommen lufttrockenes Holz der Hemlocktanne (Tsuga canadensis L.), da es sehr gleichmäßig ist, stark von Pilzen angegriffen wird und leicht durchtränkt werden kann, und schnitt es in Platten von 300×325×30 mm, aus denen man noch Latten von 30 mm und 50 mm Breite ausschnitt. Von physikalischen Eigenschaften untersuchte man das spezifische Gewicht, die Zähigkeit (mit Englers Viscosimeter), den Geruch, den Brennpunkt und den Entzündungspunkt, letztere beiden, indem man die Temperatur um zwei Grad pro Minute erhöhte und jede Minute eine kleine Flamme über die Oberfläche gleiten ließ. Die Durchtränkung des Holzes wurde in einem einfachen Apparat vorgenommen, wie er in Figur 1 abgebildet ist. Man legte das Holz in den Imprägnierungszylinder, füllte ihn mit dem Konservierungsmittel und führte Preßluft von etwa 8 Atmosphären Druck zu; nach 24 Stunden wurde das Holz herausgenommen und gewogen; wenn nötig, wurde ein höherer Druck ausgeübt. Die Stücke prüfte man dann auf Bruch auf einer 15000 kg-Maschine durch Belastung einer 300 mm-Latte in der Mitte, wobei darauf geachtet wurde, daß alle Muster denselben Feuchtigkeitsgehalt (etwa 6 pCt.) aufwiesen. Die Latten wurden dann zerspalten und daraufhin untersucht, wie tief und in welcher Weise das Konservierungsmittel eingedrungen war. War dies in wässeriger Lösung farblos, so hatte man es vorher mit Anilinfarbstoff gefärbt, oder man untersuchte die Proben chemisch. Die Latten von 50 mm Breite prüfte man in einem besonderen Durchdringungsapparat, dessen Aufriß Fig 2 zeigt. Die Latte E wurde, nachdem man in ihre Mitte ein Loch von 19 mm Tiefe und 25 mm Durchmesser gebohrt hatte, zwischen zwei Eisenscheiben F, F' geklemmt, in der Weise, daß das Konservierungsmittel aus dem Rohr A unter konstantem Druck und Temperatur in das Loch gepreßt werden konnte; die Latte war vorher auf 81° C. erwärmt worden. Für Oele und Natronsilikat betrug die Dauer des Druckes 30 Minuten, für die übrigen wasserlöslichen Salze 3 Minuten. Die Zeit, bis zu der das Mittel der Länge nach durchgedrungen war, wurde notiert, das

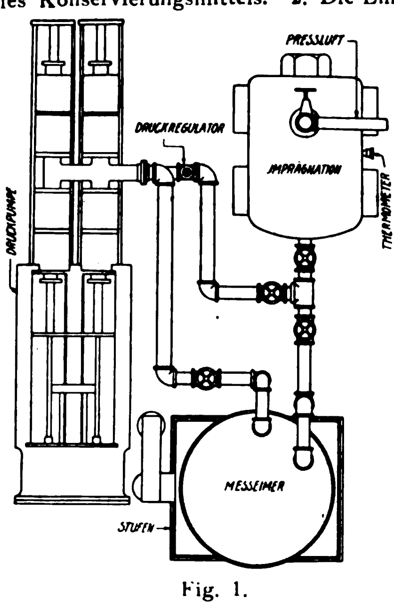


Fig. 1.

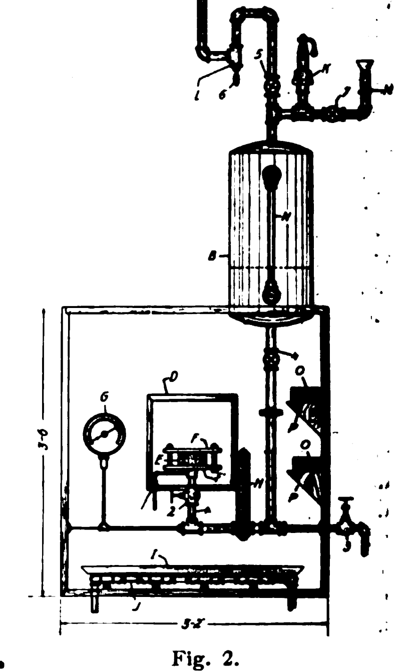
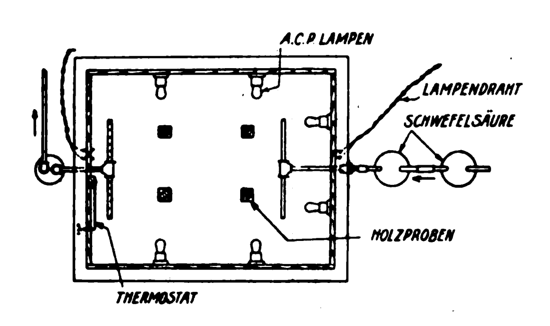


Fig. 2.

[1]) Deutsch bearbeitet von Hans Boerner.

Muster hierauf der Länge und Breite nach in der Mitte durchschnitten und die Durchdringung radial, tangential und longitudinal festgestellt.

Die Oele werden folgendermaßen auf ihre Feuchtigkeit untersucht. Drei Stunden nach der Imprägnierung wurden die Latten von 19 mm Breite und 325 mm Länge in Stücke von 10 cm Länge zerschnitten, die Stücke einzeln gewogen und in den Verflüchtigungsapparat (Fig. 3) verbracht und drei Monate lang wöchentlich einmal



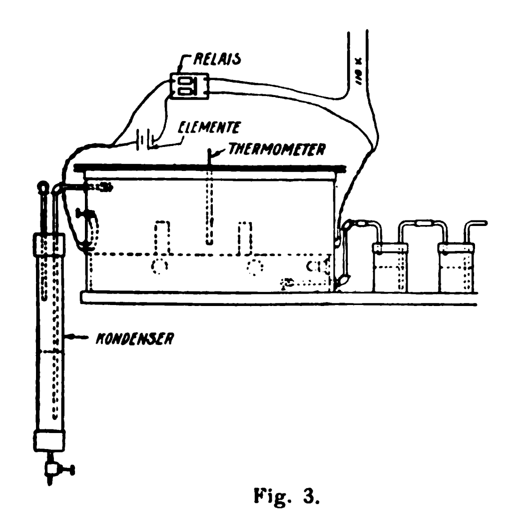


Fig. 3.

nachgewogen; der Gewichtsverlust wurde als Betrag des verflüchtigten Konservierungsmittels angesehen. Der Apparat bestand aus einem luftdichten Metallgehäuse von 36,5×60×75 cm Ausdehnung, durch das ein vorher mit Schwefelsäure getrockneter Luftstrom geleitet wurde; es wurde durch elektrische Lampen auf einer Temperatur von 30° C. gehalten und diese durch einen Thermostaten auf 1° genau kontrolliert. Die wasserlöslichen Salze wurden auf Auslaugung untersucht. Man zerschnitt wieder die Latten in Stücke von 10 cm Länge, wog diese und stellte sie in Gläser, die 300 ccm destilliertes Wasser bei Zimmertemperatur enthielten, vier Wochen lang; das Wasser wurde in bestimmten Zeiträumen durch anderes ersetzt und auf die Gegenwart von Konservierungsmittel analysiert. Zur Kontrolle zermalmte man am Ende auch die Holzprobe und analysierte sie auf das darin gebliebene Konservierungsmittel.

Die Brennbarkeit des konservierten Holzes wurde in dem Apparat nach Figur 4 untersucht. Das Holzmuster befand sich in einer Glasröhre, um die ein Neusilberband gewunden war, und die auf eine Eisenröhre mit Glimmerfenster aufgekittet war. Die Temperatur in der Glasröhre konnte durch ein Pyrometer abgelesen werden; ihre Erwärmung erfolgte dadurch, daß ein elektrischer Strom von 24 Ampère durch das Neusilberband floß. Teilweise entwässerte Preßluft, deren Druck an einem empfindlichen Manometer abgelesen werden konnte, wurde durch die Röhre geschickt. Die aus dem Holz entweichenden Gase wurden durch eine kleine Stichflamme zur Entzündung gebracht. Bei wasserlöslichen Salzen wurden die Holzmuster erst in Luft, dann im Ofen getrocknet. Bei Oelen wurde eine Brennbarkeitsprobe 24 Stunden nach dem Imprägnieren, die andere nach dreimonatigem Verweilen im Verflüchtigungsapparat vorgenommen. Die Giftwirkung des Konservierungsmittels wurde in drei verschiedenen Methoden bestimmt und zwar 1. in einer Nährflüssigkeit aus dem Saft von ½ kg Rindfleisch, 25 g Löfflunds Malzextrakt, 20 g Agar-Agar und 1000 ccm destilliertem Wasser: 2. durch Imprägnieren von Holz, das man nachher einem einzelnen Pilz (Fomes annosus) ausgesetzt hat; 3. ebenso mit Holz, das man verschiedenen als Holzzerstörer bekannten Pilzen ausgesetzt hat. Der Grad des Zerfalles wurde nicht nur durch direkte Besichtigung festgestellt, da der Fehler hierbei zu groß ausfällt, sondern auch dadurch, daß man den Gewichtsverlust nach der Infektion feststellte, oder daß man eine Stahlkugel vor und nach dem Zerfall in das Holz trieb und die Kraft maß, die erforderlich war, um die Kugel bis zur Hälfte ihres Durchmessers hineinzutreiben. Um die ätzende Wirkung zu prüfen, wurde ein Stahlrohrstück bei etwa 98° in das Konservierungsmittel gelegt und dieses im Falle von Oelen vier Wochen lang wöchentlich, im Falle von wasserlöslichen Salzen täglich eine Woche lang erneuert. Die Niederschläge auf der Oberfläche des Metallstückes wurden jedesmal mit Radiergummi entfernt und das Stück am Ende der Untersuchung gewogen. Der Gewichtsverlust ergab ein Maß für die Aetzwirkung des Mittels, und ähnlich verfuhr man, um sein Verhalten als Elektrolyten festzustellen. Zur Prüfung der Anstrichfestigkeit ließ man das imprägnierte Holz einen Monat lang in der Luft lagern, versah es mit einem Anstrich aus 10 kg Bleiweiß auf 3 l Leinöl und stellte die Veränderung der Farbe fest.

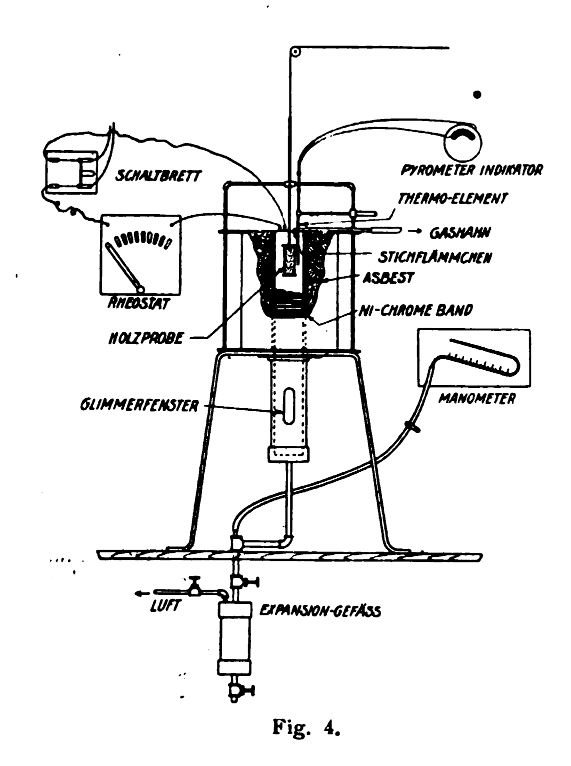


Fig. 4.

Zu den nachfolgenden Tabellen, welche das Ergebnis der Untersuchungen darstellen, ist zusammenfassend zu bemerken:

1. Eine merkliche Verminderung der Festigkeit des Holzes (um 18 pCt.) war nur bei Verwendung von Zinksulfat-Nebenprodukt und Natronsilikat festzustellen; bei den übrigen wasserlöslichen Salzen und den Oelen blieb die Holzfestigkeit praktisch dieselbe.

2. Genügend leicht zu durchtränken ist das Holz mit: Kohlenteer-Kreosot, S. P. F.- und Avenarius-Karbolineum, 1,07-Oel, gekupfertem Oel, Chlorzink, Zinksulfat, Kresolkalzium, B. M. präservative und Natronfluorid. Doppelt so schwer war die Durchtränkung mit Kreosot aus der Douglasfichte, und sechs- bis achtzehnmal so schwer mit Hartholzteer, Holzasphalt und Natronsilikat.

3. Die größte Verflüchtigung nach 3 Monaten Lagerung zeigte Kohlenteerkreosot (32 pCt.), die geringste gekupfertes Oel (11 pCt.).

4. Durch Auslaugung war nach einem Monat Chlorzink am meisten betroffen (62 pCt. Verlust), der Verlust war doppelt so groß als der beim Kohlenteerkreosot durch Verflüchtigung verursachte.

5. Mit Oel imprägniertes Holz entzündete sich stets bei niedrigerer Temperatur als unbehandeltes; ließ man es nach der Imprägnierung 3 Monate lagern, so wurde die Entzündungstemperatur erhöht, wahrscheinlich wegen der unterdessen erfolgten Verdunstung der flüchtigeren Bestandteile; auch der Gewichtsverlust beim Brennen war dann geringer. Die Entzündungstemperatur der mit wasserlöslichen Salzen imprägnierten Hölzer lag nicht so tief unter der des unbehandelten Holzes. Unpräpariertes oder mit Oel behandeltes Holz brannte hell (mit Ausnahme von Holzasphalt) und erlosch später als nach drei Minuten, während das mit wasserlöslichen Salzen behandelte langsam brannte (mit Ausnahme von Kresolkalzium) und vor drei Minuten erlosch.

6. Die Pilzkulturen in der oben erwähnten Nährlösung ergaben, daß Chlorzink, Kohlenteerkreosot und dessen Fraktionen unter 320° C. etwa gleiche Giftwirkung, S. P. F.- und Avenarius-Karbolineum etwas geringere Wirkung zeigten. Die Fraktionen des Kohlenteerkreosots über 320° C. zeigten dagegen eine 15mal geringere Giftigkeit. Holzasphalt, 1,07-Oel, gekupfertes Oel, Schmutzöl und „Sapwood Antiseptic" beeinflußten das Wachsstum von Pilzen gar nicht, wenn sie nicht in Konzentrationen von mindestens 1 pCt. vorhanden waren. Die Ergebnisse der Gewichtsverlust- und der Kugelmethode zur Bestimmung der Giftigkeit waren beim Abschluß dieser Arbeit noch nicht weit genug gediehen; indessen zeigte sich schon, daß die Kugelmethode wertvolle Aufschlüsse gibt.

7) Kohlenteerkreosot und gekupfertes Oel hatten praktisch keine Aetzwirkung auf Stahl, wohl aber die metallischen Salze und endlich auch Hartholzteer und das Kreosot aus der Douglasfichte, die letzteren beiden wohl wegen ihres Gehaltes an Essigsäure.

8. Alle Oele, am wenigsten noch gekupfertes Oel, machten das Holz untauglich für darauffolgenden Anstrich. Wenn man das Holz nachher genügend lange gelagert hat, so mag bei einigen dieser Oele

nachher ein dunkelfarbiger Anstrich möglich sein. Die wasserlöslichen Salze führten allerdings keine Entfärbung des Anstriches herbei; ist dagegen das Holz der feuchten Luft ausgesetzt, so wird in dieser Hinsicht keines der erwähnten Konservierungsmittel sich als zuverlässig erweisen.

9. Die Tiefe, bis zu der man mit einem Oel imprägnieren kann, steht in umgekehrter Beziehung zu seiner Viskosität. Da diese von der Temperatur stark beeinflußt wird und die Diffusion des Konservierungsmittels sehr wichtig für die richtige Durchführung ist, so sollte das Holz und das Konservierungsmittel erwärmt und die Erwärmung während der ganzen Dauer des Druckes beibehalten werden. Wegen der geringen Wärmeleitung des Holzes soll die Prozedur auch nicht von zu kurzer Dauer sein. Bei wasserlöslichen Salzen kommt dies alles nicht in Betracht. Die vollständige Diffusion würde es ermöglichen, am Konservierungsmittel zu sparen. Anstatt dessen befolgte man bisher die Uebung, den leichter flüchtigen Kreosoten, die man für die wirksamsten hielt, weniger flüchtige beizumengen, um ihr Entweichen nach Möglichkeit hintanzuhalten. Nach den obigen Darstellungen erscheint dies nicht ökonomisch.

Tabelle I.
Wasserlösliche Konservierungsmittel.

Nr.	Bezeichnung	Spezif. Gew. bei 20° C	Enthält
1	Chlorzink	1,028	2,67 % $ZrCl_4$
2	Zinksulfat	1,033	5,9 % $ZnSO_4$ 7 H O
3	do. Nebenprodukt . .	1,040	6,8 % $ZnSO_4$ 7 H_2O
4	„Sapwood Antiseptic“	1,027	2,92 % NaCl 0,246 % $CaSO_4$ 0,246 % $ZrSO_4$ 7 H_2O 0,182 % $CuSO_4$ 5 H_2O 0,06 % $FeSO_4$ 4 H_2O
5	„B. M. Preservative“ .	1,025	0,93 % Aluminiumsulfat 1,8 % $ZnCl_2$
6	Natronsilikat	1,074	8,9 % Natronsilikat
7	Fluornatrium	1,009	1,2 % Fluornatrium
8	Kresolkalzium . . .	1,075	2,43 % Kresolkalziumlösung

Tabelle III.
Eindringen der Konservierungsmittel in das Holz.

Nr.	Bezeichnung	Eindringen cm				Absorbiert kg Flüssigkt. pro 1 cbm Holz
		radial und tangential		longitudinal		
		Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	
1	Kohlenteerkreosot . . .	0,70	0,58	15,0	13,3	115,9
2	Siedepunkt F-Karbolineum	0,93	0,58	15,0	14,3	116,7
3	Avenarius	0,43	0,30	15,0	13,3	109,1
4	Hartholzteer	0,07	0,07	2,30	1,25	87,7
5	Kreosot (Douglasfichte) .	0,20	0,20	8,45	5,82	37,8
6	1,07-Oel	0,25	0,25	15,0	8,4	129,8
7	Holzasphalt	0.05	0,05	0,8	0,8	76,8
8	Gekupfertes Oel	0,55	0,55	15,0	10,2	113,3
9	Chlorzink	0,25	0,21	15,0	13,0	5,80
10	Zinksulfat	0,25	0,20	15,0	11,6	12,94[1])
11	„ Nebenprodukt	0,63	0,43	15,0	11,6	14,84
12	Kresolkalzium	0,25	0,25	15,0	8,2	6,21
13	„B. M. preservative“ . .	0,30	0,25	15,0	11,5	6,75
14	Natronsilikat	0,13	0,08	1,1	0,7	13,40
15	Fluornatrium	0,25	0,25	15,0	12,5	2,70

[1]) Auf trockenes Salz berechnet.

Tabelle II.
Eigenschaften der ölartigen Konservierungsmittel.

Nr.	Bezeichnung	Spez. Gew.	bei Grad C	Fängt Feuer bei Grad C	Brennt bei Grad C	Viskosität bei Grad C				Geruch	Bemerkungen
						10°	50°	80°	95°		
1	Kohlenteerkreosot	1,048	60	93	100	3,1	1,7	1,4	1,1	Stark Kreosot	Klasse „C“
2	„ destill., Frakt. 1	0,934	60	62	69	. . .	1,1	1,0	0,95	Wie Toluol	Enthält Oele vom Siedepunkt 0 bis 205° C. Bei Zimmertemperatur fest.
3	„ „ „ 2	1,003	60	79	85	. . .	. . .	. . .	1,0	Stark nach Naphthalin	Enthält Oele vom Siedepunkt 205—250° C.
4	„ „ „ 3	1,045	60	103	110	2,45	1,4	1,2	1,1	Kohlenteerkreosot	Enthält Oele vom Siedepunkt 250 - 295° C.
5	„ „ „ 4	1,088	60	130	136	. . .	. . .	1,51	1,11	„ mild	Enthält Oele vom Siedepunkt 295—320° C. Floß nicht bei 30° C.
6	„ „ „ 5	1,150	60	172	178	. . .	. . .	80,0	2,6	„ „	Enthält Rückstände vom Siedepunkt über 320° C.
7	S. P. F. Karbolineum . . .	1,127	16	133	157	. . .	4,4	2,3	1,25	Mild teerig	Die genaue Zusammensetz. wurde nicht bestimmt.
8	Avenarius	1,126	16,5	139	166	. . .	7,5	2,4	1,25	Teerig	(wie 7)
9	Hartholzteer	1,195	60	90	*)	. . .	17,5	6,3	1,4	Unangenehm wie Holzessig	*) Aussiedendes Wasser verhinderte Anbrennen.
10	Holzkreosot (Douglasfichte)	1,052	60	45	85	. . .	15,2	4,9	1,4	Ebenso	Mehr „Teer“ als „Kreosot“.
11	1,07-Oel	1,058	60	48	65	16,0	3,7	2,0	1,2	Wie Kerosin	Wassergasteerprodukt.
12	Holzasphalt	1,063	60	240	260	. . .	. . .	99,2	5,2	„ Rohöl	Ein Erdölrückstand.
13	Gekupfertes Oel	0,937	25	125	164	. . .	18,0	5,1	1,5	„ „ mild	Enthält 0,34 % Kupfer.
14	Schmutzöl	0,87	60	72	101	2,8	1,57	1,3	1,1	„ „ stark	Ein rohes Petroleum.

Referate.

A. Matthis: Vergleichende Bewertung von Kautschuken. (Le Chimiste Okt. 1912).

A. Matthis stellt eine empirische Formel zur Bestimmung des relativen Wertes eines Kautschuks auf. Der Waschverlust (P), der Aschengehalt (C) und der Gehalt an azetonlöslichen Bestandteilen (R) müssen gegeben sein. Der Marktpreis von Para fine hard wird als eine Konstante (H. F.) angenommen. Dann ist der relative Wert (X) eines zu bewertenden Kautschukes:

$$X = \frac{100 \text{ H. F.}}{100 P + C + R.}$$

F. E. Whitung: Prüfung von Vollgummireifen für Lastfahrzeuge. India Rubber Journal 44, 8593 - 594, 1912.)

Der Verfasser beschreibt ein Prüfverfahren für Vollreifen, sowie den dazu nötigen Apparat und gibt auf diese Weise erzielte Versuchsergebnisse.

Ph. Schidrowitz und A. Goldsbrough: Beobachtungen bei der Essigsäurekoagulation. (India Rubber Journal 44, S. 1147 und 1198, 1912.)

Die Verfasser unternahmen Versuche zur Ermittelung des Einflusses von Essigsäure auf die Qualität von Kautschuk. Die Kautschukproben wurden durch Zusatz wechselnder Essigsäuremengen aus einer Probe Latex gewonnen. Schidowitz und Goldsbrough unterzogen dann diese Proben im unvulkanisierten und vulkanisierten Zustande einer eingehenden Prüfung und kommen zu folgenden Schlüssen: 1. Innerhalb bestimmter Grenzen scheint der Betrag der zur Koagulation verwendeten Säure im umgekehrten Verhältnis zur Qualität des erhaltenen Kautschuks zu stehen. 2. Bei Kautschuksheets scheint Schimmelbildung wieder in bestimmten Grenzen durch den Gebrauch von Essigsäuremengen, die größer sind als vom Qualitätsstandpunkt



wünschenswert ist, gehemmt zu werden 3. Mäßige Schimmelbildung braucht keine wesentliche Wirkung auf die Qualität des Kautschuks zu haben.

F. Kaye und R. Sharp: Schnellmethode zur Schwefelbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk und anderen organischen Substanzen. (India Rubber Journal **44,** S. 1180, 1912.)

0,25 – 0,5 g gut zerkleinerter Kautschuk wurden in einem Porzellantiegel mit dem 8-fachen Gewicht Zinkoxyd und dem 4-fachen Gewicht Kaliumnitrat innig vermischt. Diese Mischung wird noch mit einer dünnen Schicht Zinkoxyd bedeckt und dann wird der Tiegeldeckel aufgesetzt. Nun wird vorsichtig erhitzt, bis die Reaktion beginnt und darauf wird die Flamme entfernt, bis die Reaktion vorüber ist. Der Tiegeldeckel wird dann abgenommen und der Tiegel sowie der Deckel ca. 6 Minuten in der Bunsenflamme kräftig erhitzt. Nach dem Abkühlen werden Tiegel und Deckel in ein Becherglas getan und mit verdünnter Salzsäure übergossen, Nachdem Lösung des Tiegelinhalts erfolgt ist, werden Tiegel und Deckel herausgenommen, mit heißem Wasser abgewaschen, und die Lösung. wenn nötig, filtriert. In der klaren Lösung wird das Sulfat in üblicher Weise mit Baryumchlorid gefällt. Nach den Versuchen der Verfasser läßt sich die Methode in ca. 2 Stunden ausführen und liefert sehr gute Resultate. Das Verfahren kann auch zur Bestimmmung von Chlor in kaltvulkanisierten Kautschukproben, Faktis etc. angewandt werden, nur wird dann der Tiegelinhalt in Salpetersäure gelöst.

A. Beadle und H. Stevens, Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Parakautschuks und ihre Beziehung zur Natur des synthetischen Kautschuks. (Journ. of the Soc. chem. Ind. **31,** S. 1099—1101, 1012.)

Anschließend an ihre früheren Versuche (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloïde, **11,** S. 61, 1912) beschäftigten sich die Verfasser mit nicht geräucherten Kautschukproben Der Kautschuk wurde zerkleinert und mit Benzin bedeckt. Die Stücke quollen auf und nach längerem Stehen wurde die Lösung vom Ungelösten abgegossen und das Benzin mehrere Male erneuert. Durch Verdunsten des Benzins wurde der verbliebene unlösliche Rückstand wieder in feste Form übergeführt und besaß dann eine dunkle Farbe, während aus der Lösung in gleicher Weise eine blaßgelb gefärbter Kautschuk erhalten wurde. Die so erhaltenen Proben wurden dann zusammen mit nicht behandeltem Kautschuk einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Die Proben wurden mit 7 Prozent Schwefel gemischt, unter gleichen Bedingungen vulkanisiert und die Menge des gebundenen Schwefels im vulkanisierten Produkt bestimmt. Endlich wurden die Proben noch in der Hysteresismaschine nach Schwartz geprüft. Auch bei diesen Versuchen ergab es sich, daß die unlöslichen Anteile des Kautschuks, die Roller des Schwefelüberträgers ausüben. Die Menge des gebundenen Schwefels war in dem ursprünglichen Kautschuk, der die unlöslichen Anteile enthielt, wesentlich größer, als in demjenigen Kautschuk, aus welchem sie durch das oben angegebene Verfahren entfernt worden waren. Im Zusammenhange damit gaben auch die mechanischen Versuche der gereinigten Probe schlechtere Ergebnisse als die mit der ursprünglichen Kautschukprobe angestellten. Ferner konnte gezeigt werden, daß einfache Behandlung eines Kautschuks mit einem Lösungsmittel (ohne daß aber irgendwelche Bestandteile des Kautschuks entfernt werden) einen sehr geringen Einfluß auf seine mechanischen Eigenschaften ausübt. Die Verfasser schließen aus diesen und den früheren Versuchen, daß es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich sein wird, dem synthetischen Produkt gleiche Eigenschaften zu erteilen, wie sie der natürliche Kautschuk besitzt, da ihm die unlöslichen stickstoffhaltigen Bestandteile mit ihrer charakteristischen, netzartigen Struktur fehlen.

St. J. Peachey: Die Wirkung des Sauerstoffgases auf Kautschuk. (Journ. Soc. chem. Ind. **31,** S. 1103—1105, 1912).

Der Verfasser versuchte auf direktem Wege die Zahl der Sauerstoffatome zu bestimmen, die sich an der Oxydation des Kautschukmoleküls beteiligen. Ein dünnes Blättchen gereinigten Kautschuks von bekanntem Gewicht wurde in einem vom Peachey näher beschriebenen Apparate mit einer bekannten Menge Sauerstoff im Wasserbade auf 88° erwärmt. Die Menge des vom Kautschuk aufgenommenen Sauerstoffs wurde durch direkte Ablesung ermittelt. Gleiche Versuche wurden mit nichtgereinigtem, harzhaltigen Kautschuk unternommen. Es ergab sich, daß das Kautschukmolekül unter den angegebenen Bedingungen 4 Moleküle Sauerstoff aufnimmt. Das entstandene Produkt war bis auf geringe Mengen in Alkohol löslich.

C. E. Waters und J. B. Tuttle: Die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kautschuk. (Bull. of the Bureau of Standards **8,** S. 445, 453, 1912.)

Die Verfasser unternahmen Gesamtschwefelbestimmungen in vulkanisiertem Kautschuk nach verschiedenen in der Literatur vorhandenen Methoden und kommen zu dem Schlusse, daß die besten Ergebnisse durch Zerstörung der Probe mit Salpetersäure erzielt werden. die mit Brom gesättigt ist. Eine Behandlung des Kautschuks mit Salpetersäure allein gibt zu niedrige Resultate, da Verluste an freiem Schwefel eintreten können. Die Methode von Hübener ist nicht in allen Fällen anwendbar.

D Spence und C. A. Wards: Zur Theorie der Vulkanisation. (Zeitschr. für Chem. und Ind. der Kolloïde **11,** S. 274—280, 1912.)

S. Axelrod (Gummiztg. **54,** S. 552, 1909) war auf Grund einiger Analysen zu dem Schlusse gekommen, daß intensives Bearbeiten von Parakautschuk auf der Mischwalze nicht nur ausgesprochene Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften der davon hergestellten vulkanisierten Produkte verursacht, sondern auch eine größere Affinität des Kautschuks für Schwefel zur Folge hat. Spence und Ward unternahmen nun Versuche, um die von Axelrod aufgestellte Theorie nachzuprüfen. Die Versuchsergebnisse bestätigen Axelrods Resultate in keiner Weise. Viel oder wenig gewalzte Parakautschukproben zeigen wenig oder gar keinen Unterschied in der Geschwindigkeit, mit der sie mit Schwefel reagieren. Die Vulkanisationsgeschwindigkeit der Vergleichsmischungen war die gleiche und die von Axelrod und anderen beobachteten Knicke in der Vulkanisationskurve von Parakautschuk-Schwefel-Mischungen verschwinden vollständig, wenn Genauigkeit in der Ausführung der Versuche erlangt wird. Die für die Versuche dienenden Mischungen wurden in folgender Weise hergestellt: Mischung Nr. 1 wurde während 30 Minuten auf den mäßig erhitzten Mischwalzen geknetet; dann wurde der Schwefel hinzugegeben und während weiterer 10 Minuten innig gemischt. Mischung Nr. 2 wurde 1½ Stunde auf den Mischenwalzen geknetet und die Temperatur während dieser Zeit so hoch als möglich gehalten. Nach dieser Behandlung wurden die Walzen gekühlt; währenddem wurde der Schwefel in 10 Minuten beigemischt. Diese Mischungen wurden dann sowohl in der Hydraulischen Versuchspresse als auch im Vulkanisierapparat nach Spence (Chem. Ztg. **36,** S. 1162, 1912) vulkanisiert und zwar wurde das Fortschreiten der Vulkanisation von Stunde zu Stunde durch Analysen beobachtet. Die erhaltenen Kurven sind absolut frei von jeglichen Knickpunkten und wenn die Vulkanisation weit genug geführt wird, so wird ein Punkt erreicht, wo die Werte für den Gesamtschwefel und den gebundenen Schwefel identisch sind.

Der Schwedische Kunstkautschuk. (Gummizeitung **27,** S. 428, 1912.)

E. Zimmermann: Zur Kautschukfrage in Kamerun. (Gummiztg. **72,** S. 442—444, 1912.)

G. Hillen, Ueber Kautschuk- und Guttapercha-Harze. (Gummiztg. **72,** S. 470 – 471, 1912.)

A. Aulard (Brüssel): L'emploi de la cellulose (pate à papier) comme produit filtrant dans industrie sucrière et autres. (Original Communic ations des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie. New York und Washington 1912, Bd. XXV, S. 489 bis 491.)

Die Tuchfilter, mögen sie noch so güt gewoben sein, haben doch an den Kreuzungsstellen von Kette und Einschlag Zwischenräume, die den Stoff, der zurückgehalten werden soll, durchlassen, bis der Niederschlag selbst als Filter wirkt und so fliesst im Anfang des Filtrierens das Filtrat immer trüb. Diesen Misstand suchte man von jeher durch Bedecken des Filters mit Kieselguhr und feingemahlenen Stoffen mannigfacher Herkunft, von denen als der beste sich bisher Sand erwies, zu beseitigen. Von der bekannten Verwendung des Filterpapiers ausgehend, fand man jedoch noch ein besseres Filtriermittel als Sand, nämlich die Rohzellulose (Zellstoff, Holzstoff), wie sie zur Papierfabrikation verwendet wird. Perrin (Chalon-sur-Sâone) hat eine praktisch verwendbare Form eines solchen Filters konstruiert, die der Verfasser an anderer Stelle beschrieben hat. Es erwies sich für alle dickfliessenden Säfte und Syrupe, wie sie in der Zuckerindustrie und anderswo vorkommen, als sehr brauchbar. Bei einer Probe ersetzte es fünf Dehne'sche Filter und man konnte damit 24 Stunden lang pro Stunde 52 hl konzentrierten Zuckersaft filtrieren. Ein mit sehr feinem Ultramarin gebläutes Wasser floss von Anfang an ganz klar durch ein Perrinfilter mit 10 mm dicker Zelluloseschicht aus; mit Sand benötigte man 20 mm Dicke, und auch dann war das Filtrat nicht vom ersten Anfang an klar. Boerner.

Jasper E. Crane: (Arlington N. J.): The Prolonged Aktion of Mixed Acid on Cellulose. (Original Communications des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912, Appendix Bd. XXV, S. 587 bis 591.)

Versuche von Hake & Bell, Berl & Klaye (diese Zeitschrift 1907, S. 403 bis 406). Lunge und Häussermann (d. Zeitschrift, 1906, S. 39 und 1908, S. 303) befassten sich mehr damit, die Wirkung einer langen Nitrationsdauer auf die Nitrozellulose zu untersuchen, während es dem Verfasser darauf ankam, die hierbei gebildeten Nebenprodukte festzustellen. Die Zellulose erhielt zuerst eine kurze Nitration in einem Vorbad von derselben Zusammensetzung wie das Hauptbad, d. h.:

63,30 % H_2SO_4
18,11 % HNO_3
0,10 % N_2O_3
18,49 % H_2O

wurde dann gewaschen und getrocknet und war löslich in Methylalkohol, Aether-Alkohol usw. 10 Gramm von der entwässerten Nitrozellulose wurden dann mit 1000 Gramm Mischsäure von derselben Zusammensetzung in eine verkorkte Flasche eingeschlossen und bei 20 bis 25 Grad C. fast vier Monate lang aufbewahrt, wonach die Nitrozellulose sich vollkommen aufgelöst zeigte und die Säure eine ganz klare Flüssigkeit geworden war. Während dieser Zeit wurden aus der Flasche kleine Proben entnommen und über einen Platinkegel geschüttet, der in einem Trichter sass, durch den die Flüssigkeit in eine Flasche abfloss; auf dem Kegel blieb die Nitrozellulose zurück, die gewaschen, getrocknet und analysiert wurde. Ebenso wurde die Flüssigkeit untersucht. Die Ergebnisse der Analysen sind aus folgender Tabelle zu ersehen:



Mischsäure

Nach Tagen	H_2SO_4	HNO_3	NO_3	$H_2C_2O_4$	H_2O in Prozenten
0	63,30	18,11	0,10	—,—	18.49
1	63,34	17,93	0,18	—,—	18,55
2	63,38	17,93	0,18	—,—	18,51
7	63,25	17,81	0,25	0,10	18,59
14	63,26	17,74	0,29	0,12	18.59
42	63,27	17,46	0,37	0,17	18,73
71	63.30	17,17	0,49	0.31	18 73
117	63,37	15.45	1,19	0,41	19,58

Nitrozellulose

Nach Tagen	Stickstoff in Proz.	mg Methylenblau auf 1 g gelöst
0	11,37	2.3
1	11,99	2,3
2	12,15	1,4
7	12,19	1,5
14	12,13	0.7
42	11,99	3,2
71	11,92	6,9
117	—,—	—,—

Die Stickstoffprozente wurden in einem Lunge'schen Nitrometer bestimmt und auserdem, um den Grad der Hydration festzustellen, die Fixierung von Methylenblau bestimmt. Es zeigt sich, dass der Prozentsatz an Schwefelsäure unverändert bleibt, der an Salpetersäure um 2,66 % vermindert wurde und die niederen Oxyde sowie das Wasser um je 1,09 % vermehrt wurden. Die Reaktion in ihrer einfachsten Form wäre so auszudrücken:

$$2HNO_3 = N_2O_3 + H_2O + 3O$$

Der Sauerstoff wirkt oxydierend auf die Nitrozellulose ein und es bildet sich nach einer Reihe von komplizierten Zwischenverbindungen Oxalsäure. Diese Oxydation war jedoch nach den 117 Tagen erst zur Hälfte beendet. Die Bildung von Oxalsäure und die bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit der Zellulosemolekel gegen Mischsäure ist das Hauptergebnis der Untersuchung. (Boerner.)

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

Britisches Patent Nr. 6268/1912. Hans Wertheim in Wien. Verfahren zum Fällen von Nitrozellulose und Zelluloidlösungen. Um ein pulveriges Produkt zu erzielen, setzt man zu den Nitrozellulose- oder Zelluloidlösungen das Fällmittel zuerst in geringen und allmählich erst in steigenden Mengen zu. K.

Britisches Patent Nr. 1076/1912. Charles Haunz und William Oliver in London. Verfahren zur Behandlung von Hölzern mit Schwefel. Man entfernt zunächst aus den Hölzern die harzigen und anderen Stoffe und imprägniert sodann die Hölzer mit geschmolzenem Schwefel (bei 115—125° C.).

Britisches Patent Nr. 5411/1912. Indson Albert Decew in Montreal (Kanada). Verfahren zur Konservierung, Veredelung und Feuersichermachung von Holz. Das Holz wird mit einer Emulsion von Sulfitabfallauge und Kreosot oder Rohöl oder Zinkchlorid oder Quecksilberchlorid oder Kupfersulfat imprägniert.

Französisches Patent Nr. 453 111. Albert Louis Camille Nodon. Verfahren zur Behandlung von Zellulose mit Elektrizität. Die zu behandelnden Stoffe werden mit einer Kochsalzlösung imprägniert und dann der Einwirkung eines elektrischen Stromes bis ins Innere unterworfen. K.

Französisches Patent Nr. 453 730. Auguste Bonnel. Verfahren der Komprimierung zur Imprägnierung poröser Stoffe mit flüssigen Substanzen, die diese Stoffe feuersicher oder undurchdringbar machen oder färben, gerben usw. Die Stoffe kommen in einen mit Flüssigkeit völlig angefüllten Behälter, der mit einem Kolben in Verbindung steht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59 212. Louis Paul Martin in Richtersvil (Schweiz). Verfahren zum Trocknen frisch gedämpften Holzes. Dem durch das Dämpfen auf etwa 100° C. erwärmten Holz wird mittels eines wärmetragenden, gasförmigen Körpers (Luft) so viel Wärme zugeführt, daß sämtliches im Holz befindliches Wasser verdampft. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 057 076. Henri Monseur in Angleur-lez-Liège (Belgien). Verfahren zur Konservierung organischer Stoffe. Man imprägniert die Stoffe (Holz) mit einer ammoniakalischen Metallösung (Kupfer, Zink), der man eine nicht oxydierende, den elektrischen Strom nichtleitende Substanz (Phenol) zugesetzt hat. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 057 211. Leo H. Baekeland in Yonkers (New-York). Verfahren zur Holzimprägnierung. Das Holz wird mit Sulfatlauge, eventuell unter Druck und Hitze behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 057 319. Leo H. Baekeland in Yonkers (New-York). Verfahren zur Imprägnierung von Holz. Das Holz wird mit Sulfitablauge, eventuell in Gegenwart von Mineralsalzen imprägniert. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 262 092 vom 22. IX. 1912 (Zusatz zum Patent Nr. 251 259). Léon Louis Théodore Labbé in Levallois (Frankr.). Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes aus Eiweißstoffen, wie z. B. Gelatine oder Kasein bezw. einem Gemisch dieser Stoffe. Die vorliegende Erfindung schließt sich unmittelbar an das Verfahren nach dem Hauptpatent an und bildet eine Verbesserung dieses Verfahrens, die diesem gegenüber den Trockenprozeß wesentlich abkürzt, das unlöslichmachende Bad überflüssig macht, in das die geformte Masse eingetaucht werden mußte, eine Operation, die sehr sorgfältig durchgeführt werden und um so länger andauern mußte, je dicker die Masse war. Die Verbesserung bedingt also eine wesentliche Ersparnis an Zeit, Brennmaterial und Arbeitskraft. Sie besteht darin, daß man die eiweißhaltigen Körper nicht mehr in Form ihrer Lösung, sondern in Form eines sehr feinen Pulvers anwendet. Je feiner das Pulver ist, desto mehr wird die Arbeit erleichtert. Die Pulverung gestattet den eiweißhaltigen Körpern eine geringstmögliche Menge Lösungsmittel beizufügen, derart, daß ein jedes einzelne Korn des Pulvers durch Absorption des Lösungsmittels, das die im Hauptpatent erwähnten Zusätze enthält, leicht aufquillt Zu diesem Zwecke benetzt man das Pulver und knetet es durch, wobei Sorge zu tragen ist, daß sich keine Klümpchen bilden. Dieses Durchkneten darf aber nicht dazu führen, daß ein Teig, so konsistent er auch sei, entsteht. Das mit dem Lösungsmittel angefeuchtete Pulver wird in Formen gefüllt, in die hydraulische Presse gebracht, deren Preßbacken nach und nach auf höhere Temperaturen erhitzt werden. Desgleichen wird der Preßdruck allmählich erhöht. Man setzt die Masse je nach der Dicke der Formlinge kürzere oder längere Zeit dem hohen Druck und der erhöhten Temperatur aus. Die Körner der Masse verkleben sich untereinander, so daß eine homogene Masse entsteht. Diese läßt man in der Presse abkühlen, nimmt sie alsdann aus ihr heraus und bringt sie in den Trockenraum; nach vollständiger Trocknung wird sie in die Richtpresse gebracht. Begreiflicherweise erfolgt das Verdampfen des Lösungsmittels sehr rasch, da die Masse ja wenig davon enthält. Da außerdem dem eiweißhaltigen Körper, wie weiter unten angegeben, ein Mittel zum Unlöslichmachen (Alaun, Formaldehyd, Aluminiumazetat usw.) zugesetzt ist, so erübrigt sich die nachfolgende Behandlung in einem unlöslichmachenden Bade. Beispiel 1. Wenn man mit Gelatine allein arbeitet, so verfährt man vorteilhaft wie folgt: 100 g feinst gemahlene Gelatine werden mit ungefähr 5 g Essigsäure benetzt, gut durchgeknetet und alsdann unter ständigem Durchkneten mit einem Lösungsmittel versetzt, das aus 10 g Wasser, 2 g Glyzerin, 2 g Glukose besteht Darauf wird ein Härtemittel in solcher Menge beigefügt, daß die Unlöslichkeit langsam genug erfolgt, um die späteren, aufeinander folgenden Operationen des Formens, Pressens usw. zu gestatten, wobei die vorher zugesetzte Essigsäure sehr zur Verlangsamung des Unlöslichmachens beiträgt. Der Zusatz von Kieselsäure kann in zweierlei Weise erfolgen: a) Man kann der Lösung A ein Alkalisilikat (am besten kieselsaures Natron) zusetzen, das alsdann von der Essigsäure zerlegt wird. Man nimmt 100 g Gelatine, ungefähr 5 g Essigsäure, knetet die Masse durch und setzt 10 g der mit dem Härtemittel versetzten Glyzerin-Glukoselösung 5 g Alkalisilikat zu, ohne das Durchkneten zu unterbrechen. b) Man kann das kolloidale Silikat direkt zusetzen, wobei man 100 g Gelatine, 10 g der mit dem Härtemittel versetzten Glyzerin-Glukoselösung, 10 g kolloidales Silikat nimmt, die man zusammen durchknetet. In diesem Falle wird keine Essigsäure zugesetzt. K.

D. R.-Patent Nr. 262 093 vom 13. XII. 1911. Georges Reynaud in Paris. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. In einem Terpentinöl enthaltenden Behälter taucht man Kautschuk, der vorzugsweise nicht vulkanisiert ist. Das Mengenverhältnis kann beispielsweise 1 Teil Kautschuk auf 1 oder 2 Teile Terpentinöl sein. Die Verhältniszahlen können je nach der Beschaffenheit des herzustellenden Produktes geändert werden. Beim Beginn der Arbeit verwendet man natürlichen Kautschuk oder solchen, der nach irgend einem Verfahren hergestellt ist; späterhin benutzt man die nach dem vorliegenden Verfahren dargestellte kautschukähnliche Substanz. Der Kautschuk und das Terpentinöl werden in der Kälte gründlich durchgearbeitet, bis das Terpentinöl vollständig vom Kautschuk absorbiert ist. Wenn dies der Fall ist, fügt man der Masse unter gründlichem Durcharbeiten einen Stoff zu, der begierig Wasser aufzusaugen vermag und Chlor enthält, z. B. Chlorkalk, und zwar in sehr veränderlicher Menge, die von etwa 10 bis 50 Prozent wechseln kann. Um eine innige Mischung des aufsaugefähigen Stoffes und der mit Terpentinöl imprägnierten Kautschukmasse zu erhalten, unterwirft man diese Masse einem Walzprozeß, indem man sie während des Durchgangs zwischen den Walzen mit dem saugfähigen Stoff bestreut. Man läßt die bestreute Masse mehrmals zwischen den Walzen hindurchgehen, bis die Mischung vollkommen homogen ist. Das so erhaltene Fell wird mit kaltem Wasser behandelt. Um das Eindringen des Wassers in das Innere des Stoffes und seine innige Berührung mit allen darin enthaltenen Bestandteilen zu sichern, wird das Fell dabei von neuem gewalzt, während es berieselt wird. Man kann der in Behandlung befindlichen Masse gleichzeitig Schwefel, beispielsweise in Form von Schwefelblumen, einverleiben. Der Zusatz geschieht beispielsweise gleichzeitig mit dem des absorbierenden Stoffes zu der mit Terpentinöl imprägnierten Kautschukmasse. Die Menge des Schwefels kann beispielsweise 5 bis 20 Prozent betragen.



Britisches Patent Nr. 613/1913. Dr. Otto Röhm in Darmstadt. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Feste Akrysäureester (erhalten durch Polymerisation) werden vulkanisiert. K.

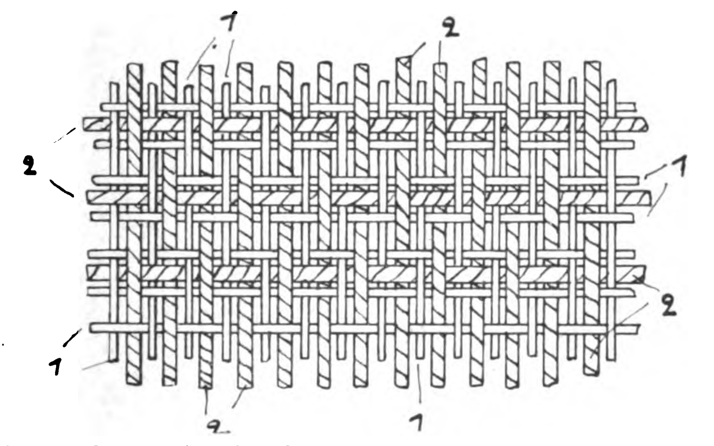
Britisches Patent Nr. 5328/1912. Philip Schidrowitz in London. Verfahren zum Trocknen geringwertigen Gummis. Die Gummis, z. B. das Koagulum des Milchsaftes der Euphorbia tirucalli werden im Vakuum unter Anwendung mechanischer Mittel bei niederer Temperatur (unterhalb des Siedepunktes des Wassers) erhitzt, so daß das jeweilige Produkt genügend flüssig wird, um aus dem Erhitzer mit Leichtigkeit ausfließen zu können.

Britisches Patent Nr. 8676/1912. Samuel Goldreich in London. Verfahren zum Extrahieren von Kautschuk aus solchen enthaltenden Pflanzen. Man zerteilt die Stämme oder Aeste der Pflanzen in Stücke von hinreichender Größe und behandelt die letzteren mit Rauch und eventuell mit Dampf. Hierauf entfernt man die Rinde von den Pflanzenteilen und extrahiert den Kautschuk. K.

Britisches Patent Nr. 6299/1912. Dr. Iwan Ostromislensky und Obstchestvo Proizvodsta & Torgovli Resinovymi Izdeliami Bogatyr in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder ähnlichen Stoffen aus polymerisiertem Vinylbromid, Vinylchlorid oder deren Methylhomologen. Die genannten Stoffe oder Mischungen dieser werden der Einwirkung von Metall (Zink), Wasser, alkoholischen oder wässerigen Pottaschelösungen oder aromatischen Aminen ausgesetzt oder einfach erhitzt. K.

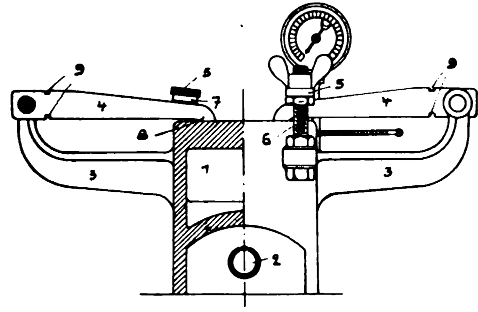
Britisches Patent Nr. 6300/1912. Dr. Iwan Ostromislensky und Obstchestvo Proizvodsta & Torgovli Resinovymi Izdeliami Bogatyr in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder seinen Isomeren und ähnlichen Stoffen aus Divinyl und seinen Homologen und andren Kohlenwasserstoffsubstitutionsderivaten. Die genannten Stoffe werden in Lösung oder in freiem Zustande der Einwirkung ultravioletter, Kathoden- oder Röntgenstrahlen oder dunkler elektrischer Entladungen ausgesetzt, eventuell in Gegenwart von Kontaktsubstanzen, worauf die nicht veränderten Kohlenwasserstoffe, sofern solche entstehen, in bekannter Weise von dem neuen Produkt getrennt werden. K.

Britisches Patent Nr. 19147 v. J. 1912. Frederick William Smith in Christchurch in Neuseeland. Einlage für Kautschukwaren. Die Einlage besteht aus einem Gewebe,



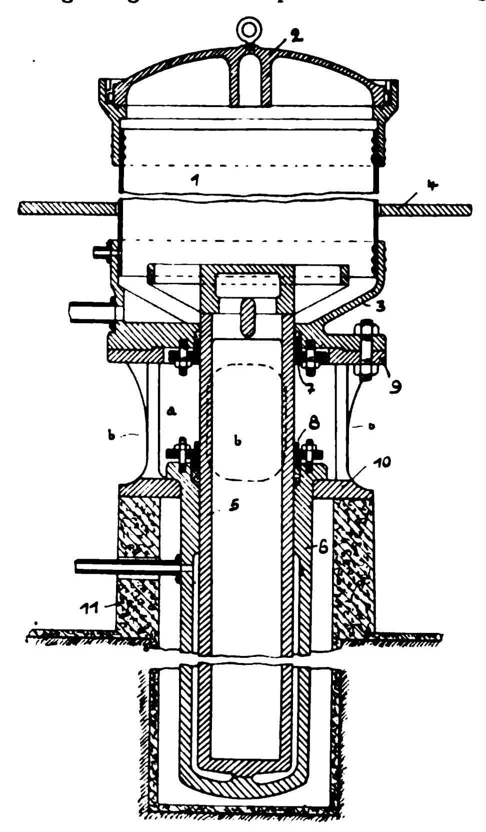
das aus Drähten 1 und Fäden 2 gebildet wird, die miteinander verwebt sind. Dieser Stoff wird in der üblichen Weise mit Kautschuk überzogen, wobei die Maschen des Gewebes mit Kautschuk angefüllt und die Fäden damit imprägniert werden. Demgemäß kann die Einlage bei der Vulkanisation des geformten Gegenstandes, beispielsweise eines Schlauches, sich mit dem Kautschukmaterial des Gegenstandes fest verbinden. H.

Britisches Patent Nr. 25575 v. J. 1912. Neville Ivens Spriggs in London. Vulkanisiervorrichtung für die Ausbesserung von Kautschukgegenständen. An einem Dampf-



kessel 1, der mittels eines Gasbrenners 2 geheizt wird, aber auch unmittelbar mit einem Heizmittel, beispielsweise Dampf, gefüllt werden kann, sind Konsole 3 angeordnet, in welchen eine Anzahl von Armen 4 drehbar gelagert ist, die zum Andrücken der auszubessernden Gegenstände an die ebene Deckfläche des Kessels 1 dienen. Dies wird mittels quer über die Arme 4 gelegter Leisten 5 bewirkt, durch deren Enden Schrauben 6 geführt sind. Die Leisten 5 tragen an der Unterseite Federn 7, welche eine verschiedene Lage der Arme 4 je nach der Dicke der Gegenstände gestatten. Das vordere Ende 8 der Arme 4 ist der Gestalt der Waren entsprechend ausgebildet. Nuten 9 der Arme dienen zur Aufnahme eines Bindemittels, etwa eines Kautschukringes, um mehrere Arme miteinander zu kuppeln. H.

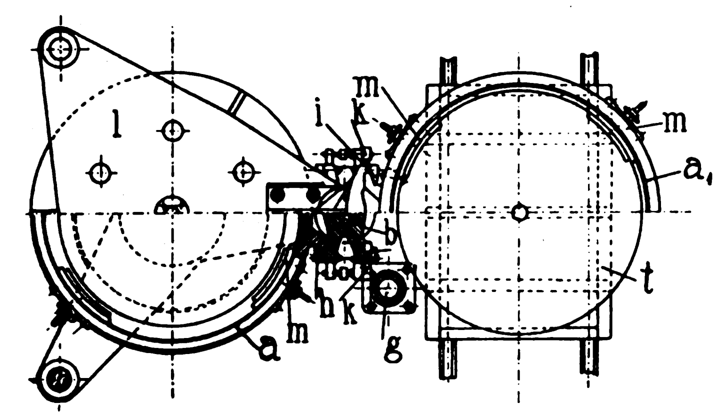
Britisches Patent Nr. 5089 v. J. 1913. Robert Bridge in Castleton (Lancaster). Kesselpresse. Der Kessel 1, dessen Deckel 2 durch einen Drehverschluß befestigt wird, so daß zum Oeffnen und Schließen des Kessels keine Schraube gelöst werden muß, ragt durch den Fußboden 4 des Kesselraumes nur mit dem oberen Teil hindurch, während sich der Boden 3 unterhalb befindet. Dieser ruht auf einem kräftigen Körper a, der mit seinem oberen Flansch 9 mittels Schrauben an dem Boden 3 befestigt ist. Beide Teile besitzen ringförmige ineinander passende Andrehungen, so daß



sie genau zentrisch miteinander verbunden werden. Ebenso paßt zentrisch in eine Oeffnung des unteren Flansches 10 der Zylinder 6 des Preßkolbens 5. Im Boden 3 ist eine Stopfbüchse 7 vorgesehen und im Zylinder 6 eine zweite Stopfbüchse 8. Da beide verhältnismäßig weit auseinanderliegen, ist eine gute Führung des Kolbens 5 erhalten. Außerdem ist mit Sicherheit das Eintreten von Dampf in den Zylinder 6 und von Wasser und Schmiermittel in den Kessel 1 verhindert. Mehrere große Fenster b gewähren leichten Zugang zu den Stopfbüchsen 7 und 8. Der Körper a liegt unmittelbar auf dem Fundament 11. Anstatt aus einem einzigen Gußstück kann Körper a auch aus zwei Ringplatten gebildet werden, die durch Säulen miteinander verbunden sind, oder er besteht nur aus einer Platte mit Säulen, die an dem Boden 3 befestigt werden. Die Stopfbüchse 8 ist vorteilhaft mit einer Ringnut zur Aufnahme von Schmiermaterial versehen. H.

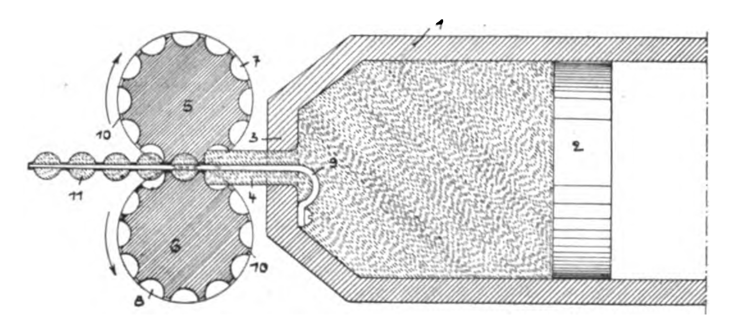
Britisches Patent Nr. 29749 v. J. 1912. Paul Beer in Berlin. Kesselpresse. An zwei Führungen h, i, welche um Spindel b auf Kugellagern drehbar sind, können zwei Kesselmäntel a, a' aufwärts und abwärts bewegt werden. Je nach der Stellung der Führungen befindet sich der eine Mantel (in der Abbildung a) in einer Presse 1, der andere dagegen über einem auf Schienen laufenden Wagen. In der Presse wird der Mantel mittels einer auf das Bodenstück des Kessels wirkenden hydraulischen Presse gegen das obere Pressenwiderlager dampfdicht gepreßt, während ein zweiter zentral innerhalb der Bodenpresse vorgesehener Druckwasserkolben die Pressung der im Kessel befindlichen Formen bewirkt. Damit der Kesselboden unter dem Druck des eingeleiteten Dampfes nicht vom Mantel entfernt werden kann, ist die Bodenpresse mit der Hochdruckseite eines Druckmultiplikators in Verbindung, auf dessen Niederdrukseite der Kesseldampf wirkt. Außerdem ist am Kesselboden eine Sperrvorrichtung vorgesehen, durch welche dieser bei geschlossenem Kessel in seiner Stellung gesichert wird. Während im Kessel a die Vulkanisation stattfindet, wird der Mantel a' mittels einer Presse g von der Führung i auf einer vertikal über dieser befindlichen Führung soweit nach oben bewegt, bis alle von diesem Mantel umschlossenen Formen freigegeben sind. Diese werden so-

dann mittels des Wagens zur Seite befördert, worauf ein anderer Wagen mit neuen zur Vulkanisation vorbereiteten Formen unter den Mantel a' geschoben wird. Nunmehr senkt man den Mantel wieder bis auf den Wagen herab. Ist die Vulkanisation beendet, dann wird nach Entlastung der Pressen und Entleerung des Kessels der Mantel a



durch Drehen der Führungen h, i um 180 Grad an die Stelle des Mantels a' und dieser gleichzeitig unter die Presse l gebracht. Um die Vulkanisierformen während der Drehung der Kesselmäntel in diesen festzuhalten, verwendet man runde Platten t, welche durch Greifer m am Herausfallen verhindert werden. Diese sind indessen derart ausgebildet, daß sie das Anheben der Formen durch die Hauptpresse gestatten. H.

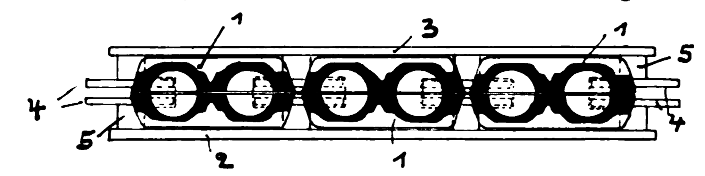
Französisches Patent Nr. 450947. Société Béraudy & Cie. in Frankreich. Vorrichtung zur Herstellung von Perlen oder ähnlichen Gegenständen. Vor dem Mundstück 3 einer Presse 1, aus dem die zu verarbeitende Masse mittels eines Kolbens 9, einer Schnecke o. dergl. herausgepreßt wird, sind zwei Walzen 5, 6 angeordnet, in deren Mantelfläche Formräume 7, 8 vorgesehen sind, die an der Berührungsstelle der Walzen sich zu einer vollständigen Form ergänzen. Zwischen diesen Walzen wird der



aus der Presse heraustretende Strang 4 zu den gewünschten Gegenständen umgeformt. Zur Herstellung von kugelförmigen Perlen mit einer Bohrung enthält die Presse einen Dorn 9, außerdem befinden sich zwischen den Formräumen 7, sowie 8 Aussparungen 10, die etwas tiefer sind als der Radius des Dornes 9 beträgt. Die Perlen 11, welche zwischen den sich in der Pfeilrichtung mit gleicher Geschwindigkeit drehenden Walzen 5, 6 geformt werden, sind demgemäß durch kurze Rohrstücke miteinander verbunden, die nach der Trennung der einzelnen Perlen leicht entfernt werden können. Vorteilhaft besitzt die Presse 1 mehrere Mundstücke 3 nebeneinander und sind die Walzen 5, 6 mit entsprechend vielen Formreihen ausgerüstet. Gelangt Material zur Verarbeitung, da erst bei höherer Temperatur plastisch wird, dann wird die Presse geheizt. H.

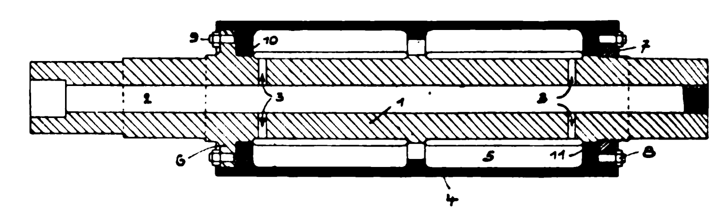
Französisches Patent Nr. 449786. The Dunlop Rubber Company in England. Verfahren zur Herstellung von Golfbällen oder ähnlichen Gegenständen. Nach dem Einbringen der Golfbälle in Formen wird aus diesen die Luft abgesaugt, hierauf werden die Bälle unter Erwärmung gepreßt und endlich unter Druck abgekühlt. Hierzu bedient man sich einer Presse, zwischen deren Platten ein oben und unten mit einer Abdichtung versehener Rahmen sich befindet, der die Formen aufnimmt. Dieser Rahmen wird, nachdem die Preßplatten soweit genähert worden sind, daß ein dichter Abschluß erreicht ist, mit einer Absaugeleitung verbunden, so daß die Luft aus dem Rahmen und damit aus den noch nicht völlig geschlossenen Formen entfernt wird. Nunmehr wird Dampf in die Presse geleitet und diese scharf angezogen, so daß die Formen fest geschlossen werden. Endlich läßt man den Dampf ab und füllt die Preßplatten sowohl wie den die Formen umschließenden Rahmen mit Wasser. Nach dem völligen Abkühlen werden die fertigen Bälle aus den Formen entfernt. H.

Französisches Patent Nr. 452497. William Eggers in Amerika. Vulkanisierform für Kautschukgegenstände. Die Formen bestehen aus einzelnen Gehäusen, die in der Regel nur einen Hohlraum besitzen und möglichst dünnwandig und aus leichtem Metall hergestellt sind. Dieses wird entweder gegossen, oder, wenn das Material dies zuläßt, in einer Presse geprägt. Die einzelnen Formen 1, deren Teile in der üblichen Weise durch Stifte an dem einen, die in Bohrungen am anderen Teil passen, gegeneinander gesichert sind, werden zwischen Platten 2 und 3, die durch Schrauben miteinander verbunden werden, festgespannt. Auf beiden Platten sind Stifte 5 vorgesehen, über die kreisrunde Scheiben 4 geschoben



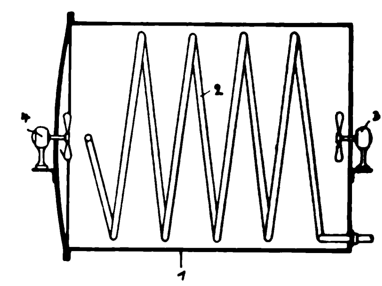
werden können, welche in Aussparungen der Formteile greifen und dadurch die Lage der Teile auf den Platten 2, 3 bestimmen. Bei Formen von verhältnismäßig großer Höhe werden an Stelle der Scheiben 4 zwei Zwischenplatten in der Nähe der Teilfuge der Formen angeordnet, welche kreisrunde Löcher besitzen, durch welche die Formen mit rohrförmigen Ansätzen hindurchragen. Diese Scheiben werden mittels Distanzbolzen in bestimmter Entfernung von den Außenplatten gehalten. H.

Französisches Zusatzpatent Nr. 435868/16762. Société A. Olier & Cie. in Frankreich. Walze für plastische Stoffe. Auf einen Kern 1 mit Längsbohrung 2 und Querbohrungen 3 ist ein dünnwandiger Mantel 4 aufgeschoben, der innen

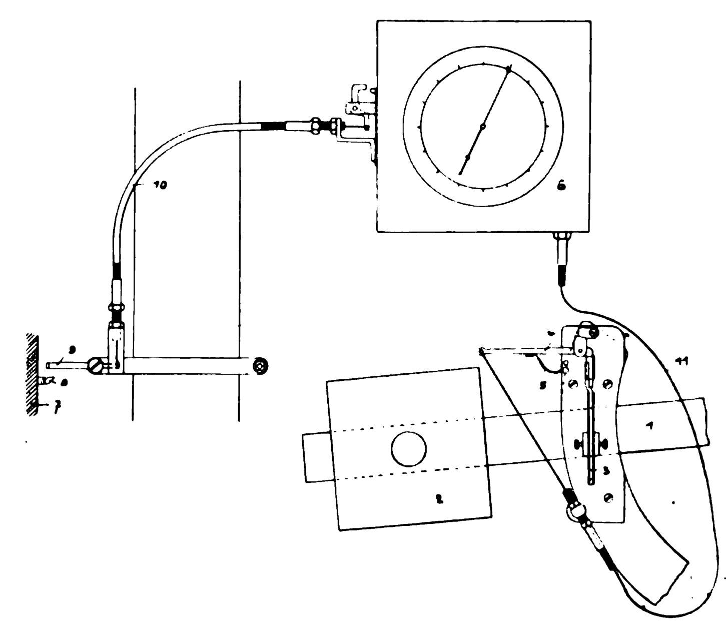


Längsrippen 5 und an den Enden Flanschen 10, 11 besitzt, die mit ihren Bohrungen genau auf zylindrische Teile des Kernes passen. Der Flansch 10 wird an einem Scheibenteil 6 mittels Schrauben 9 befestigt, der Flansch 11 durch Schrauben 8 mit einer auf den Kern 1 geschraubten Mutter 7 verbunden. H.

Französisches Patent Nr. 452015. André-Henri-René Bobet in Frankreich. Heißluft-Vulkanisierkessel. Der Kessel 1 enthält eine Heizspirale 2, durch welche Dampf geleitet wird. Zwei vorteilhaft eletrisch angetriebene Ventilatoren 3, 4 halten die im Kessel vorhandene Luft beständig in Bewegung, so daß eine gleichmäßige Heizung der in den Kessel eingebrachten Kautschukgegenstände gewährleistet ist. H.



Französisches Patent Nr. 452277. Société A. Olier & Cie in Frankreich. Selbsttätige Regelvorrichtung für Vulkanisierpressen. Der Hebel 1 des Steuerventils der hydraulischen Presse ist derart durch ein Gewicht 2 belastet, daß er von selbst diejenige Stellung einnimmt, bei der die Presse geöffnet ist. Er wird zum Ingangsetzen der Presse angehoben und mittels eines Sperrhebels 3 in dieser Lage gehalten, was durch einen unter der Wirkung einer Feder 5 stehenden Riegel 4 gesichert wird. An der



beweglichen Preßplatte 7 befindet sich ein Anschlag 8, der bei der Aufwärtsbewegung der Preßplatte auf einen Hebel 9 am Pressengestell trifft, welcher hierbei gedreht wird und mittels eines Zugseiles 10 eine Minutenuhr 6 auslöst, so daß diese in Gang gesetzt wird. In dieser Stellung bleiben alle Teile so lange, bis die auf die Vulkanisierzeit eingestellte Uhr abgelaufen ist. Dann zieht die Uhr mittels des Seiles 11 den Riegel 4 zurück, die Sperrung des Hebels 1 wird aufgehoben und dieser kehrt in seine Anfanglage zurück, in der die Presse abgestellt ist. H.

Französisches Patent Nr. 453 035. Willi Ernst Reeser. Verfahren zur Herstellung elastischer Massen, die die Eigenschaften des Kautschuks besitzen. Man läßt auf vegetabilische oder animalische Oele oder Fette bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur Halogen einwirken, entfernt die eventuell gebildeten Halogenwasserstoffsäuren, worauf man die halogenisierten Fette oder Oele in Gegenwart von Schwefel erhitzt und die Endprodukte wäscht. K.

Französisches Patent Nr. 452 342. Joseph Célestin Martin. Verfahren zum Lackieren von Bildern oder anderen Gegenständen aus Zelluloid. Die Gegenstände werden in einem mit einem Säurereservoir, das erhitzt werden kann, verbundenen geschlossenen Gefäß erhitzt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die Verwendung von Kunstseide in Krefeld. Dem Jahresberichte der Handelskammer zu Krefeld pro 1912 entnehmen wir folgendes:

Als im Jahre 1906 die Preise für Kunstseide von 20 bis 22 Mk. auf 16 bis 18 gesunken waren, gingen einzelne Fabrikanten der Krawattenstoff- und Putzbranche dazu über, Kunstseide als Ersatz für Trame zu verwerten. Bis dahin kam die Kunstseide für die Stoffabrik wegen mannigfacher Mängel und der zu hohen Preise nicht in Frage. Bei der ersten Verwendung von Kunstseide hatten aber die Betriebe mit so großen Schwierigkeiten zu kämpfen, daß sie nach ungefähr zwei Jahren stellenweise wieder gänzlich davon Abstand nehmen mußten. Da es den unermüdlichen Versuchen der Kunstseidefabrikanten jedoch alsbald gelang, die Ware erheblich zu verbessern und für die Stoffabriken brauchbares Material besonders in feinen Titres herzustellen, so wurde im Jahre 1910 die Kunstseide wieder aufgegriffen, und zwar diesmal nicht allein von den Stoff-, sonden auch von den Samt- und Plüschfabrikanten. Der Verbrauch im Jahre 1910 war allerdings noch sehr gering. Er betrug für den Krefelder Bezirk: 1000 kg für Samt und Plüsch, 30251 kg für Stoff. Im Jahre 1911 stieg der Konsum auf 1559 kg für Samt und Plüsch, 164546 kg für Stoff; und im Berichtsjahre sogar auf 7088 kg für Sam und Plüsch, 260 825 kg für Stoff.

Die Stoffabriken verarbeiteten in der Hauptsache die feinen Titres, 70/100 denier und zwar fast nur in Nitrozellulose-Seide. Vereinzelt kamen auch gröbere Titres bis zu 180 denier in Frage. Die Plüschfabriken verwerteten dagegen meistens grobe Titres, 140/150 denier, in Viscose, wenn auch einzelne Fabriken Nitro-Zellulose-Seide in den feineren Titres gebrauchten. Die Viscose-Seide wurde von den Plüschfabriken wegen des hohen Glanzes vorgezogen. Die Krawattenstoffabrik blieb bei Nitro-Zellulose-Seide, um einen der Seide ähnlichen Charakter in der Ware zu erzielen. Die Preise schwankten in den drei letzten Jahren zwischen Mk. 11,75 bis 14,50 für Nitro-Zellulose-Seide und 12 bis 13 Mk. für Viscose-Seide.

Die Kunstseide wurde größtenteils von den Fabriken direkt an die Konsumenten geliefert. Nur in ganz vereinzelten Fällen waren die Lieferanten Händler. W.

Zum Konkurrenzkampf in der Sprechmaschinen-Industrie. Aus Berlin schreibt man den „Münch. Neuest. Nachr.“: In der Sprechmaschinen-Industrie findet zurzeit ein erbitterter Preiskampf zwischen den führenden Firmen der deutschen Sprechmaschinen-Industrie auf der einen und der Deutschen Grammophon-A-G. auf der anderen Seite statt. Letztere bringt unter der Bezeichnung „Zonophon lila“ ab 1. September eine neue 25-Zentimeter-Platte zum Detailpreise von 1,25 Mk. einschließlich Lizenzmarken auf den Markt, nachdem früher ihre billigste Marke 2,20 Mk. gekostet hat. Dem Händler wird diese Platte schon zu 78 Pfg. geliefert, so daß ihm nach Abzug von Portospesen 42 Pfg. Nutzen verbleiben und die Grossisten sollen die Platte sogar zu 62½ Pfg. ab Fabrik Hannover erhalten. Das ist ein Preis, bei dem der Fabrikant nicht mehr reussieren kann, und auch für die Deutsche Grammophon-Akt.-Ges., bezw. deren englisches Mutterinstitut, ist, so wird von seiten der deutschen Firmen behauptet, dieser Preis unbedingt verlustbringend. Wenn die Gesellschaft trotzdem unter Opferung der angesammelten Reserven diese Marke gewaltsam einführt, so geschehe es, um sich ein Plattenmonopol in Deutschland zu schaffen. Im allgemeinen beträgt der billigste Standardpreis der deutschen Schallplattenfabriken 2 Mk. pro Platte, wobei Händler, Grossist und Fabrikant noch einen angemessenen Verdienst haben. Auf keinen Fall sei die deutsche Industrie in der Lage, eine gute Marktware — die billige mindertwertige Ware komme nicht in Betracht — zu dem von der Grammophon-Gesellschaft jetzt aufgestellten Standardpreis zu liefern. Infolgedessen hat der Schutzverband der deutschen Sprechmaschinen-Industrie, e. V., Berlin, dem die größten Firmen der Branche, u. a. die Beka-Rekord A.-G., Berlin, die Schallplatten-Fabrik m. b. H. in Halle, das Exzelsior-Werk G. m. b. H. in Köln, die Isi-Werke Leipzig, die Carl-Lindström-Gesellschaft Berlin, die Polyphon-Musikwerke A.-G. in Wahren bei Leipzig, die Vereinigten Schallplattenwerke Janos-Minerva G. m. b. H. in Hannover, die Kalliope A.-G. und die Anker G. m. b. H. in Dippoldiswalde angehören, in seiner Sitzung vom 15. ds. Mts. beschlossen, sich zu Abwehrmaßregeln gegen das Vorgehen der Grammophon-Gesellschaft zusammenzuschließen und keinem Händler und Grossisten, welcher die neue Schallplattenmarke „Zonophon lila“ aufnimmt, irgendwelche Ware zu liefern. Es sollen nur solche Grossisten und Händler, die sich durch Revers verpflichten, die neue Zonophon-Platte nicht zu handeln, in Zukunft Ware von den deutschen Fabriken erhalten können. Der Verband fordert nun die Fabriken auf, an den bisherigen Preisen festzuhalten und sich zu einem Abwehrverband zusammenzuschließen, in den auch alle Hilfs-Industrien und insbesondere die Apparate-Industrie, einbezogen werden müßten. Wenn diese Abwehr konsequent und richtig durchgeführt werde, so würde die Grammophon-A. G. ihr Ziel, für Deutschland ein Plattenmonopol aufzurichten, nicht erreichen. Wie sich nun der Handel mit diesen Beschlüssen der führenden deutschen Sprechmaschinen-Firmen abfinden wird, bleibt abzuwarten. Zweifellos kann der Kampf, den die deutschen Firmen gegen die Grammophon-A.-G. führen, nur Aussicht auf Erfolg haben, wenn die Händler das neue Fabrikat der Grammophon-A.-G. konsequent ablehnen. Ob aber der Handel gewillt sein wird, sich in seiner Freiheit von einigen Firmen derart beschränken zu lassen, muß doch fraglich erscheinen.

Technische Notizen.

Azetylzellulose. Die Firma Leduc, Heitz & Co., L'Emaillite in Levallois-Perret bei Paris schreibt uns: „In der Nummer vom 1. August 1913 Ihrer Zeitschrift bringen Sie auf Seite 299 einen Auszug aus einem Vortrag des Herrn C. Duisberg in Newyork v. J. 1912. In diesem Auszug heißt es, „Zellon“ sei in Form von Lacken zum Bestreichen von Aeroplanflächen in Frankreich benutzt worden. Wir müssen diese Behauptung, die an verschiedenen Stellen regelmäßig wiederkehrt, entschieden als unrichtig zurückweisen. Es wurde zwar das unter dem Namen Zellit verkaufte Zelluloseazetat in Frankreich (eine Zeit lang sogar von uns) als eines der Rohmaterialien zur Herstellung von Aeroplanlacken verwendet, aber der sogenannte Zellonlack, der nicht aus reinem Zellulcseazetat besteht, wurde in Frankreich nie zum Bestreichen von Flugzeugflächen verwendet. Einem Beweis einer gegenteiligen Behauptung sehen wir entgegen und verweisen auch zugleich auf unsere Rektifikation in der Nummer vom 1. Juni Ihres werten Blattes.“

Verwendungsgebiet für Flachswerg. Der Drang durch Ersatz von billigeren Materialien die Konkurrenz zu überbieten, hat gute und schlechte Ergebnisse gezeitigt. Soweit es sich jedoch um einen Fortschritt handelt, ist jeder Versuch zu begrüßen und tatkräftigst zu unterstützen, besonders aber dann, wenn der eigene Markt dadurch gehoben wird.

Außer den mannigfachen Veredlungsverfahren des Flachswerges (Linofil und dergl.) bringt man dasselbe heute, in der althergebrachten Weise gerissen, als im Preise günstigeres Surrogat für andere pflanzliche Rohstoffe auch direkt in den Handel. Die neueren Maschinenkonstruktionen lassen schonende Behandlung zu und erhalten den langen Stapel (Stelzel) und die Festigkeit. Sieht man überdies auf helle Farbe, so wird die Verwendungsmöglichkeit eine weitreichende sein. Laut den Mustern, welche mir vorliegen (roh, gefärbt und gebleicht), ersieht man, daß das Material in der Farbe äußerst vorteilhaft zur Geltung kommt und gebleicht einen eigenen Glanz zeigt. Diese Eigenschaften übertreffen in mancher Beziehung die der anderen pflanzlichen Rohstoffe.

Nehmen wir einen Vergleich vor, so wäre folgendes anzuführen: Decken-, Wandbehang- und Portieregarne sollen ein späteres vollgefügtes Gewebe geben und auch schöne Farbenmusterungen ermöglichen. Einige dieser Arten verlangen ein glattes Garn, welches kein so verderblicher Staubfänger, wie zum Beispiel Jute, ist. Alle diese Eigenschaften vereinigt Flachswerg, wobei noch eine hohe Festigkeit in jeder Beziehung ausschlaggebend mitwirkt. Teppichgarne daraus erzeugt, werden ein sehr haltbares Fabrikat geben, das sich schön in Farbe und Muster ansehen wird. Die Reinigung der Waren erfolgt hiebei leichter, als bei den anderen aus rauhhaarigen Materialien gearbeiteten Geweben; auch wird ein vermindertes Festsetzen des Staubes sich zeigen. Die Abnützung als Bodenbelag ist ein bedeutend geringerer. Imitatgarne, früher Vigogne genannt, bestanden seinerzeit aus Schafwolle (Schafkamelwolle Vicunna!) und Baumwolle. Nachher wurden sie aus reiner Baumwolle hergestellt, erhalten jedoch jetzt wieder kleinere oder größere Zusätze von Wolle. Man hat dadurch die Verwendbarkeit gehoben und bessere Preise erreicht. Mit höherem Prozentsatz Wolle führen sie häufig den Namen „Imitat-Prima“. Speziell bei diesen Sorten, wo die Baumwolle nur den Grund bilden soll, dürfte sich statt der langstapeligen teueren Baumwolle das feilere Leinenwerg als Zusatz gut einführen und bewähren.

Besonders der Glanz des gebleichten Rohmaterials regt den Gedanken an, ob es nicht ratsam wäre, auch in dieser Richtung Proben vorzunehmen. Bei den verschiedenen Teppichen, Decken, Wandbespannstoffen usw. kommen glänzende Effektbildungen durch mercerisierte Baumwolle, Kunstwolle etc. nicht anpassend zum Ausdrucke oder stellen sich solche andererseits zu teuer. Es scheint mir deshalb anstrebenswert, durch Versuche mit gebleichtem Flachswerge einzugreifen.

In der Filzfabrikation, als antiseptisch-desinfizierte Verbandwatte, Verbandgewebe und Watte überhaupt, wären weitere Einführungen möglich. Als Hilfsstoff zur Erzeugung des besseren Papieres, wie insbesonders des Zellstoff- oder Papierstoffgarnes nach dem Trockenverfahren, steht es schon in Benützung. Natürlich könnten noch mancherlei kleinere Angaben für minderen Absatz vorgeschlagen werden.

Zum Schlusse bemerke ich, daß mir die Rohmaterialproben von der Firma Geiger & Wagner, Crimmitschau (Sa.), Spezial- und Flachswerg-, Reißerei und Handlung überlassen wurden und ich gerne Interessenten mit Proben zur Einsicht diene.

Joseph Sponar.

Gummifachschule in England. An dem Northern Polytechnic Institute, Holloway, London N (Direktion Dr. Clay), wurde eine Sonderfachschule für Chemie und Technik des Kautschuks errichtet. Der Lehrplan des ersten (von 38 Studierenden besuchten) Kursus erstreckte sich in der Hauptsache auf die Produktion von Rohgummi in den Urwäldern und Plantagen in den Tropen, den Verkauf von Rohgummi in Europa bezw. Vereinigten Staaten und dessen Klassifikation, die Fabrikation von Gummiwaren aller Art, die Analyse von rohem und vulkanisiertem Gummi, die Gewinnung, Verarbeitung, Verbrauch und Analyse von Guttapercha und Balata. — Als beratendes Kuratorium bezw. als Lehrkräfte fungieren die Herren P. J. Burgess, J. Hendrey, Arthur Lampard, Leslie Raydcliffe, Dr. P. Schidrowitz, Noel Trotter, Herbert Whrigt und Frederik Kaye. — Auch Deutsche werden als Schüler aufgenommen; das Schulgeld pro Semester beträgt Mk. 40.—.

Färben von Viskose-Kunstseide. Für Viskoseseide sind 1. Benzidin- und 2. basische Farbstoffe zu empfehlen. — 1. Bei einem Flottenverhältnis 1 : 30 bis 1 : 40 gibt man dem Bad bei hellen Färbungen durchschnittlich 10 Prozent krystallisiertes Glaubersalz und etwa 1 bis 2 Prozent Monopolseife hinzu, bei dunkeln Färbungen verwendet man 20 bis 30 Prozent Glaubersalz und etwa 2 Prozent Monopolseife. Die Flotten werden bei dunkeln Färbungen gewöhnlich nicht ganz ausgezogen, daher ist es empfehlenswert, auf laufendem Bad zu arbeiten. Man macht dann Farbstoffzusätze, die etwa $^3/_4$ bis $^2/_3$ derjenigen vom ersten Bad betragen, vom Glaubersalz etwa den vierten Teil. Mit dem zu behandelnden Material geht man bei 30° C ein, erwärmt allmählich bis auf 60 bis 65° und färbt im Laufe von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde aus. — 2. Für das Ausfärben mit basischen Farbstoffen beizt man zunächst mit Tannin und Brechweinstein. In das auf 50 bis 60° angewärmte Bad geht man mit der Ware ein, setzt 2 bis 4 Prozent Tannin und 0,5 bis 1 Prozent Salzsäure hinzu, zieht einige Zeit um, worauf man 2 bis 3 Stunden unter zeitweiligem Umziehen einlegt. Nach wiederum erfolgtem Umziehen wird aufgeworfen, geschleudert, abgequetscht und 20 bis 30 Minuten auf einem neuen Bad mit 1 bis 2 Prozent Brechweinstein bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und gewaschen. Zur Ausfärbung wird zunächst bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet, das Färbebad mit 3 bis 6 Prozent Essigsäure beschickt, der Farbstoff nach und nach zugegeben und die Temperatur allmählich bis auf 50° C getrieben.

(Techn. Rundschau.)

Verfahren zur Herstellung von Azetylzelluloselösungen Chemische Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden. (Deutsche Patentanmeldung C. 22897, Klasse 22h, vom 10. II. 1913.) — Bekanntlich finden verschiedene Ester von Fettsäuren, z. B. Aethylazetat, als Lösungsmittel für Azetylzellulose Verwendung. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß die Ester der chlorsubstituierten Fettsäuren die Eigenschaft haben, Azetylzellulose zu lösen. Insbesondere ergab sich, daß der Methyl- und Aethylester der Monochloressigsäure sehr geeignet zur Herstellung viskoser Azetylzelluloselösungen ist, die auf Films, Lacke, plastische Massen usw. verarbeitet werden können. Die erwähnten Ester können natürlich auch mit anderen Lösungs- oder Quellmitteln gemischt zur Anwendung kommen. Die Verwendung der Chloressigester bietet den Vorteil, daß man Films und Lacküberzüge von größerer Gleichmäßigkeit und glatterer Oberfläche erhält als bei einer Reihe der bisher vorgeschlagenen niedriger siedenden Lösungsmittel.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Azetylzelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel der Methyl- oder Aethylester der Monochloressigsäure allein oder in Mischung mit anderen Quell- oder Lösungsmitteln verwendet wird.

Imprägnierungsmittel aus Viskose und Kautschuk. Von C. Pose in Berlin. (Deutsche Patentanmeldung P. 28 136 von 11. I. 12.) Man läßt die Bildung der Viskose aus Zellulose durch Einwirkung von Alkalilauge und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Kautschuk und Schwefel vor sich gehen und bringt das erhaltene Produkt zur Emulsion. Man kann Metallsalze (Zink-, Aluminiumsulfat u. dgl.) zusetzen, welche mit der Viskose wasserunlösliche Metallverbindungen bilden. Nach dem Imprägnieren der Gewebe erhitzt man auf Vulkanisiertemperatur; man erhält dann ein völlig wasserdichtes, festes, gleichmäßiges, dabei aber elastisches Erzeugnis von dichtem Gefüge.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8b. P 29639. Preßmusterplatte zur Herstellung von Pelzimitationen aus Polware mittels Paketdämpfung; Zus. z. Pat. 243938. — Conrad Petzhold, Berlin. — 16. X. 12.

8l. M. 50164. Verfahren zur Herstellung von unbrennbarer Dachpappe und ähnlichen Stoffen. — Dipl.-Ing. Alfred Maschke, Mannheim i. B. — 20. I. 13.

29b. S. 38226. Verfahren zum Ueberführen von Flachs- und Juteabfällen in weiche, gekräuselte, wollige Fasern. — Arno Seidel, Grembergen b. Termonde und Johann Geisberger, Termonde (Belgien). — 19. XII. 12.

39b. A. 22653. Verfahren zur Herstellung eines unschmelzbaren Kondensationsprodukts aus Phenolen und Formaldehyd unter Verwendung von Chlor als Kondensationsmittel. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. — 22. VIII. 12.

39b. B. 68692. Verfahren zur Darstellung von kautschukartigen Substanzen. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 3. IX. 12.

39b. F. 35728. Verfahren zur Herstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkts; Zus. z. Anm. F. 35519. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln. — 24. XII. 12.

39b. H. 59761. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. — Dr. Carl Harries, Kiel. — 27. XI. 12.

39b. H. 60039 und 61204. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk; Zus. z. Anm. H. 59761. — Dr. Carl Harries, Kiel. — 28. XII. 12., bezw. 20. I. 13.

22h. J. 15495. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseformiatlösungen; Zus. z. Anm. J. 14823. — Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 25. II. 13.

8i. E. 18727. Verfahren zur nassen Gasbleiche von Faserstoffen für die Textil-, Papier- und Zellstoffindustrie. — Willy Ebert, Charlottenburg. — 16. XII. 12.

12a. G. 35514. Verfahren zum Trennen von organischen, konstant siedenden Flüssigkeitsgemischen oder von solchen, die Komponenten mit nahe bei einander liegenden Siedepunkten enthalten. — Abram Golodetz, Berlin und Bernhard Benedix, Hamburg. — 21 XI. 11.

22i. B. 69303. Verfahren zur Vorbereitung von Knochen für die Herstellung von Gelatine. — Dr. Hugo Bunzel, Heufeld (O. Bay.). — 28. X. 12.

28b. S. 38196. Messer zum Ausstanzen von Leder oder anderen weichen Stoffen. — Maurice Simoulin, Paris. — 3. II. 13.

66b. L. 35910. Künstliche Wursthaut als Ersatz für die bei der Herstellung von Wurst oder ähnlichen Eßwaren verwendeten Därme. — Carl Lange, Friedland, Bez. Breslau. — 30. I. 13.

Erteilungen:

21c. 263603. Verfahren, Draht aus Aluminium oder verwandten Metallen mit einer Isolationsschicht von hoher mechanischer, thermischer und elektrischer Widerstandsfähigkeit zu versehen. — Gesellschaft für elektrotechnische Industrie m. b. H., Berlin. — 29. VI. 10.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. September 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 17

Der synthetische Kautschuk.

Von A. Neef.*)

Alle zur Zeit bekannten Lösungen der Frage der Synthese des in der Natur vorkommenden Kautschuks beruhen auf der Polymerisation des Isoprens oder β-Methylbutadiens:

$$\begin{array}{c} \quad\; CH_3 \;\; H \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ CH_2 = C - C = CH_2 \end{array}$$

Durch diesen Polymerisationsvorgang erhält man aus dem Isopren einen Kautschuk, dessen Elementaranalyse gleich derjenigen des Naturkautschuks Werte liefert, die der Bruttoformel $C_{10}H_{16}$ gut entsprechen. Aber auch hier konnte das in der organischen Chemie so oft beobachtete Phänomen festgestellt werden, daß derselbe Weg, der zur Darstellung eines bestimmten Körpers geführt hat, es auch gestattet, zu einer Reihe ganz ähnlicher Substanzen zu gelangen, die man die Homologen des betreffenden Körpers nennt. Man kann sagen, daß alle Kohlenwasserstoffe, die das Kohlenstoffschema:

$$\begin{array}{c} \diagdown \quad\;\; | \quad\;\; | \quad\;\; \diagup \\ C = C - C = C \\ \diagup \qquad\qquad\qquad \diagdown \end{array}$$

enthalten, in welchem die durch Striche angedeuteten freien Valenzen durch Wasserstoff oder Alkyl- resp. Arylgruppen abgesättigt sind, zur Polymerisation befähigt sind und so untereinander mehr oder weniger verschiedene Kautschukarten liefern. Der einfachste Ausdruck aller derartigen Polymerisationsprodukte würde der Butadienkautschuk $(C_8H_{12})x$ sein:

$$\begin{array}{c} H_2C = CH - CH \\ H_2C \diagdown \qquad + \qquad \diagdown CH_2 \longrightarrow \\ CH - CH = CH_2 \end{array}$$

$$\left[\begin{array}{c} \diagup CH - CH_2 - CH_2 \diagdown \\ HC \qquad\qquad\qquad\qquad CH \\ \diagdown CH_2 - CH_2 - CH \diagup \end{array} \right]_x$$

Erwähnen wir gleich noch den β,γ-Dimethylbutadienkautschuk $(C_{12}H_{20})x$, der durch Polymerisation des β,γ-Dimethylbutadiens entsteht, so haben wir die drei synthetischen Produkte, die bisher der eingehendsten Untersuchung unterzogen worden sind.

Aus dem bisher gesagten kann man schon ersehen, daß die praktische Lösung der Frage der Kautschuksynthese von folgenden zwei Punkten abhängig ist:

1. Wohlfeile Herstellung des Butadiens und seiner Derivate im großen.
2. Wohlfeile Polymerisation des Butadiens und seiner Derivate im großen.

Die erste Phase des Problems umfaßt demnach die Wahl der Rohmaterialien und der geeigneten chemischen Reaktionen, während es sich bei der zweiten Phase nur um die Wahl von chemischen Reaktionen handelt.

Hinsichtlich der Rohmaterialienauswahl ist zu bemerken, daß sich dieses in der Natur in sehr großen oder wenigstens in genügenden Mengen jederzeit erhältlich vorfinden müßte; nur unter solchen Verhältnissen könnte das synthetische Produkt neben dem Wild- und Plantagenkautschuk eine dauernde Rolle spielen. Die auf die Kautschuksynthese bezüglichen Publikationen scheinen einen vollständigen Ersatz aller auf dem Markte befindlichen Kautschuke durch das Kunstprodukt ins Auge zu fassen, was einer Vernichtung der Existenzmöglichkeiten derselben gleichkäme. Besonders Perkin sieht voraus, daß zunächst der Wildkautschuk und dann auch der Plantagenkautschuk vollständig verschwinden wird. Tatsächlich hat ja z. B. der künstliche Indigo den natürlichen fast vollkommen verdrängt, und es ist nicht von der Hand zu weisen, daß auch beim Kautschuk unter solchen Verhältnissen große Umwälzungen stattfinden können. Indessen brauchte das Problem der Kautschuksynthese auch nicht fallen gelassen zu werden, wenn die Menge des synthetischen Produkts selbst nur einen verhältnismäßig bescheidenen Teil des Gesamtkautschuks ausmachte, den uns die Natur liefert. Das Kunstprodukt würde vielleicht auch an der Seite der Rohkautschuke lebensfähig sein, selbst wenn seiner Produktion Grenzen gesetzt wären. Vorausgesetzt, daß die Fabriken im stande wären, einen Kautschuk auf den Markt zu bringen, der an Qualität den guten Sorten nicht nachstünde, so würde sich voraussichtlich ein Gleichgewichtszustand zwischen Wildkautschuk, Plantagenkautschuk und dem Kunstprodukt einstellen. Unmöglich ist es allerdings vorauszusagen, wie sich die Nachfrage auf diese drei Kategorien verteilen würde. Beachten muß man ferner noch, daß die Kautschuk-

*) Vortrag, gehalten vor der Sektion Lüttich des Vereins der Ingenieure der Hochschule Lüttich am 5. Januar 1913. — Deutsch von E. Kindscher, Berlin-Lichterfelde.



industrie zur Zeit etwa 250000 kg Kautschuk täglich verarbeitet, und daß dieser Verbrauch eine jährliche Steigerung von 5–10 pCt. erfährt. Da nun die Herstellungskosten für das Kilo Plantagenkautschuk etwa zwei Mark betragen, so schloß schon Perkin, unter Berücksichtigung der Fabrikationskosten und der aus den Abfällen zu erzielenden Vorteile, daß als Ausgangsmaterialien der Kautschuksynthese nur Kohle, Holz, Stärke, Zucker und Petroleum in Frage kommen. Tatsächlieh haben denn auch diese Materialien als Basis für zahlreiche Herstellungsverfahren des Butadiens und seiner Homologen gedient. Zu erwähnen wäre als Ausgangsmaterial noch das Terpentinöl, welches als Ausgangspunkt für das ganze Gebiet der Forschung gedient hat. Seine Bezugsquellen sind aber absolut ungenügend, um für die Totalnachfrage an Kautschuck auch nur einigermaßen in Betracht zu kommen. Es hat den Uebelstand, daß es großen Preisschwankungen unterworfen ist, was darauf hinweist, daß das Angebot die Nachfrage nicht übersteigt. Immerhin verdienen die Methoden, die auf der Verwendung des Terpentinöls beruhen, wegen ihrer relativen Einfachheit angeführt zu werden.

I. Darstellungsverfahren für die Butadien und seine Homologen.

a) Terpentinöl als Ausgangsmaterial.

Das Prinzip der Verfahren dieser Klasse ist folgendes: Man läßt die Terpentinöldämpfe über metallische Oberflächen streichen, welche auf 450—750° erhitzt sind. Die durch Katalyse umgewandelten Dämpfe werden kondensiert. Auf diese Weise kommt man zu einer Flüssigkeit, die Isopren vom Siedepunkt 37° je nach der Arbeitsweise in wechselnden Mengen enthält. — Dieses Verfahren wurde 1882 von Tilden (J. chem. Soc. **45** S. 411) gefunden. Er ließ Terpentinöldämpfe durch eine auf Rotglut erhitzte Eisenröhre streichen, erhielt aber so nur sehr schlechte Ausbeuten. Später versuchte man die Methode zu verbessern und kam zu dem Schlusse, daß die Ausbeuten um so größer werden: 1. je mehr man die Oberfläche der Kontaktsubstanz vergrößert, 2. je reicher das Terpentinöl an Limonen ist, 3. je niedriger der Siedepunkt des Terpentinöls gehalten wird, und 4. je verdünnter die Dämpfe in dem Zeitpunkte sind, wenn sie in Berührung mit den erhitzten Oberflächen die Zersetzung erleiden.

Diese Zersetzung läßt sich folgendermaßen formulieren:

```
        CH = C·CH3              H
       /        \                \
  H2C            CH2   ——→        C — C — CH3    Iso-
       \        /                /     \         pren
        HC — CH2              H2C       CH2
        |                           +
        C — CH3               H·C = CH2
        ||                      |
        CH2                     C — CH3        Isopren.
                                ||
    Dipenten                    CH2
```

Gleichzeitig mit dem Isopren entsteht auch Trimethyläthylen

```
CH3
   >C = CH·CH3
CH3
```

Um nun den oben angeführten Bedingungun zur Verbesserung des Verfahrens Genüge zu leisten, wendeten Staudinger und Klever Limonen oder Dipenten an und leiteten deren Dämpfe bei 2 mm Druck oder mit Stickstoff gemischt über Metalldrähte, die durch den elektrischen Strom erhitzt wurden. Das entstandene Isopren enthielt wenig Trimethyläthylen; die Ausbeuten betrugen etwa 60%. Gegen das Verfahren läßt sich aber der Einwand erheben, daß die Kondensation des Kohlenwasserstoffes in der Praxis große Schwierigkeiten bereiten würde, da durch den gasverdünnten Raum die ohnehin schon beträchtliche Flüchtigkeit des Isoprens noch vermehrt würde, und fernerhin ein Gasstrom große Mengen Isoprendämpfe mitreißt. Das Isopren ließe sich ja durch Brom zurückhalten und das entstandene Bromid wäre dann leicht wieder in Isopren überzuführen, die industrielle Verwendung von Brom ist aber immer mit sehr hohen Kosten verknüpft. — Wolterеck (Engl. Patent Nr. 27908, 1909) füllte die Eisenröhre mit einem Metallgewebe und empfahl, über eine Temperatur von 550° C. nicht hinauszugehen. Auch er hielt die Mischung der Terpentindämpfe mit einem indifferenten Gase für günstig. — Silberrad (Englisches Patent Nr. 4001, 1910) arbeitete mittels einer Röhre, die mit gebogenen Metallflächen angefüllt war und erhitzte sie auf 450—750° unter vermindertem Druck. Weiter ließ er das Terpentinöl in eine auf Rotglut erhitzte Retorde tropfen, in der verminderter Druck herrschte. Die Dämpfe wurden durch Saugen entfernt. Die Ausbeuten des Verfahrens betrugen 25—50% an Isopren. — Heinemann (Englisches Patent Nr. 14040, 1910) benutzte feinverteiltes Kupfer oder Silber als metallische Katalysatoren. — Die „Badische Anilin- und Sodafabrik" verwendete eine Eisenröhre, die von heißem Wasser umgeben war und die von einer erhitzten Platinspirale durchzogen wurde. Die Dämpfe verdünnte sie mit Stickstoff oder ließ sie unter vermindertem Druck hindurchstreichen (Französ. Patent Nr. 425885, 1911). Ein Zusatzpatent (Französ. Zusatzpatent 14542, 1911) behandelt die Anwendung dies Verfahrens auf alle Dipentene, gleichgültig welcher Herkunft, wie Limonen, Carven etc., die einen besseren Ertrag an Isopren geben als das Terpentinöl. — In dem deutschen Patent Nr. 249947, 1910 beschreibt Karl Gottlob einen Zersetzungsprozeß für Terpene, bei dem ein elektrisch heizbarer Körper in die Flüssigkeit eingetaucht wird. Um diesen herum entsteht eine Zersetzungszone, in der sich die Dämpfe von Isopren und anderen Kohlenwasserstoffen bilden. Die Kohlenwasserstoffe mit höherem Siedepunkte als Isopren werden durch einen Rückflußkühler zurückgehalten und der Reaktion wieder zugeführt, während das Isopren erst auf dem weiteren Wege durch energischere Kühlung kondensiert wird. Die Ausbeute beträgt 20–30%. Die Depolymerisation des Terpens kann auf elektrischem Wege oder durch die Wirkung ultravioletter Strahlen erregt werden. Harries und Gottlob konstruierten sodann die auf dem gleichen Prinzip beruhende Isoprenlampe (Ann. d. Chem. **383** S. 228), die sich bald in die Laboratorien eingeführt hat. — Zu erwähnen wäre endlich noch das Verfahren von Ostromislensky (Belg. Patent 244622, 1912). Er erzeugt die Terpentindämpfe bei so niedrig wie möglicher Temperatur, indem er im Apparat einen indifferenten Kohlenwasserstoff wie Benzol, Naphthalin etc. zumischt; für Benzol scheint die günstigste Temperatur 105° zu sein. Die Dämpfe des gewählten Mittels verdünnen die Terpendämpfe und erleichtern ihren Durchgang durch das Netz des erhitzten Metallgewebes. Tatsächlich scheint es vorteilhaft, die Isoprendämpfe so schnell als möglich der katalytischen Wirkung der erhitzten Oberflächen zu entziehen, um nicht den im Entstehen begriffenen Kohlenwasserstoff zu zerstören. Die erzielten Ausbeuten schwanken nach Ostromislensky zwischen 30 und 90 Prozent.

Die Terpene liefern durch Depolymerisation Isopren; Ostromislensky bemerkt, daß der Körper

```
      CH — CH2
     /        \
  HC           CH — CH = CH2
     \        /
      CH2 — CH2
```

sich unter gleichen Arbeitsbedingungen zu Butadien zersetzen müßte. Tatsächlich wurde er als Nebenprodukt bei der Polymerisation des Butadiens zu Butadien-Kautschuk erhalten. Man könnte ihn also der Fabrikation wieder zuführen, indem man ihn in Butadien zurückverwandelte.

b) Ein Harz als Ausgangsmaterial.

Die mit Terpentinöl erzielten Resultate führten zu dem Gedanken, auch bestimmte Harzsorten durch Hitze zu zersetzen. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche haben aber nur geringe Isoprenmengen geliefert und so scheint diese Idee wenig Aussicht auf industrielle Verwertung zu haben, zumal die Zusammensetzung der Harze sehr mannigfaltig ist und über ihren molekularen Aufbau noch Dunkel herrscht. Der erste Versuch nach dieser Hinsicht wurde von Black und Morton patentrechtlich geschützt (Engl. Patent 27397, 1909). Sie wendeten sich den Yelutong- und Xanthorea-harzen (Acaroidharze) zu, die fast unverseifbar sind. Diese wurden noch von kleinen ev. vorhandenen Mengen verseifbarer Bestandteile befreit. Der Rückstand wurde der Destillation unterworfen und lieferte Hemiterpene, Terpene und ihre Homologen. Das Pontionakharz gab unter anderem auch eine gewisse Menge Isopren. — Matthews und Strange (Engl. Patent Nr. 4620, 1910) erhitzten Harze wie Kolophonium, Manila- oder Borneo-Kopal, Yelutong, Harzöl, Kopalöl auf 250—450°. Das Destillat wird rektifiziert. Die Fraktion, die bei 30—40° übergeht enthält Isopren und wird direkt der Kautschukpolymerisation unterworfen. Die anderen Fraktionen werden von neuem destilliert, und geben so noch eine gewisse Menge Isopren.

Aehnliche Untersuchungen könnte man noch auf den Altkautschuk selbst ausdehnen. Man weiß ja, daß Isopren zum ersten Male unter den Produkten der trockenen Destillation des Kautschuks aufgefunden worden ist. Die so gebildeten Mengen waren aber gering. Man könnte jedoch mit Recht hoffen, die Ausbeuten zu vergrößern. Die trockene Destillation der Kautschukabfälle liefert hauptsächlich ein dickes Oel, das sich vielleicht durch ähnliche Behandlungsweisen wie man sie für Terpentinöl ausgedacht hat, in Isopren zerlegen ließe. Auf diesem Wege würde man dann zu einer theoretisch vollkommenen Regeneration der Kautschukabfälle gelangen.

(Fortsetzung folgt.)

Zur Analyse der Zapon- und Zelluloidlacke.

Von Dr. Fritz Zimmer-Berlin-Tempelhof.

Zapon- und Zelluloidlacke sind Flüssigkeiten von sehr universellem Charakter, über deren Eigenschaften, vielfache Verwendungsarten, Fabrikation usw. ich schon an dieser Stelle ausführlich berichtet habe (Kunststoffe 1912, II, Seite 6 und 301). Ebenso wie die verschiedenen Fabrikationsarten dieser Lacke, die eine große Praxis voraussetzen, nur scheinbar einfache sind, so sind auch die Untersuchungsmethoden mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da der Gang einer derartigen Analyse nicht ein einmal feststehender, sondern von Fall zu Fall von neuem festzulegender ist. Die rein wissenschaftliche Untersuchung gibt auf viele praktisch wichtige Fragen nicht immer erschöpfende Antworten und läßt nicht selten Trugschlüsse zu. Praktische Merkmale wie Aufguß, Dicke des Lackrandes, blankes oder mattes Auftrocknen, Viskosität, spez. Gewicht, Farbe der Flüssigkeit und ähnliche Merkmale werden in Verbindung mit den durch Analyse gefundenen Zahlen dem erfahrenen Praktiker wertvolle Schlüsse auf Natur und Zusammensetzung des zu untersuchenden Zaponlackes ermöglichen.

Von besonderer praktischer Wichtigkeit ist die genaue Beobachtung der Umstände, die ein Zapon- bezw. Zelluloidlack beim „Ablaufen" zeigt, d. h. wie er sich nach dem Aufgießen auf Glas oder Blech während des Trocknens verhält. Es ist hierbei scharf zu beobachten, ob er während der ganzen Trockenperiode blank bleibt oder vorübergehend bezw. dauernd einen Schleier zeigt. Aus diesem Verhalten ist es möglich, Schlüsse auf das Vorhandensein bestimmter Lösungsmittel oder deren Verhältnis zueinander zu ziehen; Körper wie Amylalkohol, Amylazetat, Benzin usw. werden dem Praktiker bei der Aufgußprobe schon durch den Geruch erkennbar sein.

Liegen die wissenschaftlichen Daten einer vollständigen Analyse vor, so ist es notwendig, die Probe auf das Exempel zu machen und diese durch eine möglichst vollständige Synthese zu kontrollieren. Das Analysenmaterial und der aus seinen Bestandteilen aufgebaute Lack müssen unter gleichen äußeren Bedingungen, d. i. bei derselben Temperatur, auf demselben Blech usw. durchaus die gleichen Erscheinungen beim „Ablaufen" zeigen.

Zur Herstellung tadelloser Zapon- und Zelluloidlacke ist eine genaue analytische Kontrolle der zu verwendenden Rohmaterialien deshalb erforderlich, weil von ihrer Reinheit die guten Eigenschaften der fertigen Fabrikate abhängig sind. Nitrozellulose, Zelluloid, Amylazetat, Amylalkohol, Holzgeist, Benzin, Azeton und die übrigen Rohmaterialien sollen wasser- und säurefrei sein. Leicht nachweisbar und praktisch besonders schädlich wäre die Gegenwart von Schwefelsäure in der Wolle und im Amylazetat. Letzteres als Hauptlösungsmittel für nitrierte Baumwolle ist in den letzten Jahren im Preise um etwa das Doppelte gegen früher gestiegen, was zur Folge hatte, daß man es durch preiswertere Materialien zu ersetzen suchte. Bis jetzt ist das aber im großen Maßstabe nicht gelungen. Beim Vorhandensein von Azetatersatzmitteln in Zaponlacken gestaltet sich der Gang der Analyse besonders schwierig. Das spez. Gewicht von Amylazetat schwankt von ca. 0,850 bis 0,870.

Aus praktischen Gründen oder bei Verwendung von Azetaten verschiedener Provenienz wird es notwendig, die Verseifungszahl von Azetat festzustellen, deren Wert ein relativer ist. Zu diesem Zwecke werden 5 g Substanz mit 50 ccm Normalkalilauge bei Gegenwart einiger Tropfen reinen Alkohols zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt und der Ueberschuß von Lauge aus dem abgekühlten, mit Phenol-Phtaleïn versetzten Kolbeninhalt mit Normalschwefelsäure zurücktitriert. Die Verseifungszahl als solche läßt keinen sicheren Schluß auf die Reinheit des Amylazetats zu; es sprechen noch Destillationsprobe, spez. Gewicht usw. mit. — Beim Schütteln von Amylazetat mit etwa der doppelten Volumen-Menge Schwefelsäure von zirka 64° Bé unter Wasserkühlung muß eine vollständige Mischung beider Flüssigkeiten ohne Oelabscheidung stattfinden; wenn diese eintritt, so handelt es sich in der Regel um eine Verfälschung des Azetats mit Benzin. Die Eigenschaften desselben lassen sich nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen durch Feststellen der Siedegrenzen, des spez. Gewichts usw. leicht feststellen. Bei genauer Ausführung dieser Methode kann diese als quantitativ angesprochen werden (vergl. später).

Dr. H. Wolff bringt in der „Farbenzeitung" 1911 XVI Nr. 37 S. 2056 und 57 in tabellarischer Uebersicht verschiedene physikalische und physische Konstanten von Flüssigkeiten, die zur Herstellung von Zapon- und Zelluloidlacken verwendet werden:

		Brechungsexponent	Spezifisches Gewicht	Siedepunkt °	Verseifungszahl
Amylazetat	rein	1,404	0,8561 20°	148	431
	techn.	1,385—1,410	0,85—0,86	100—150	400—450
Amylalkohol	rein	1,4075	0.812	129	—
	techn.	1,400—1,418	0,80—0,82	90—140	—
Aethylazetat	rein	1,373	0,9007	770	636
	techn.	1,369—1,384	0,899—0,910	75—82	600—635
Azeton	rein	1,360	0,794	56,2	—
Aethylalkohol	rein	1,361	0,787	35	—
Benzin		unter 1,42	unter 0,80	60 - 150	—
Aethylbutyrat	rein	1,396	0,887	119	—
	techn.	—	0,885—0,918	99—135	—

Aus derselben Quelle stammt folgende Tabelle, deren Zahlen ein Beleg für die Exaktheit der Benzinbestimmung durch Ausschüttelung mit Schwefelsäure darstellt.

	Benzin gefunden Proz.	Eigenschaften des isolierten Benzins		
		Re-frakt.	spez. Gew.	Siedegrenzen °
100 Proz. Benzin I, nicht behandelt	—	1.351	0,710	65—120
80 „ Benzin + 20 Amylazetat	80,0	1,352	0,714	66—118
60 „ „ + 40 „	59,5	1,354	0,711	63—119
40 „ „ + 60 „	39,5	1,353	0,711	67—125
20 „ „ + 80 „	20,0	1,354	0,712	67—124
80 „ „ + 20 Amylalkohol	81,0	1,350	0,713	68—124
60 „ „ + 40 „	60,5	1.351	0,718	65—124
40 „ „ + 60 „	40,0	1,352	0,716	64—120
20 „ „ + 80 „	20,5	1,351	0,711	69—115
100 „ Benzin I, nicht behandelt	—	1,369	0,748	80—140
80 „ Benzin + 20 Amylazetat	80,0	1,370	0.750	78—135
60 „ „ + 40 „	60,0	1,371	0,750	76—141
40 „ „ + 60 „	38,5	1,375	0,761	84—145
20 „ „ + 80 „	19,5	1,374	0,758	82—146
80 „ „ + 20 Amylalkohol	81,0	1,369	0,745	82—141
60 „ „ + 40 „	61,5	1,371	0,751	78—135
40 „ „ + 60 „	41,5	1,371	0,751	78—136
20 „ „ + 80 „	20,5	1,373	0,752	75—145

Zur Bestimmung von Spiritus und Azeton in Amylazetat oder Verdünnungsflüssigkeiten wird eine 20prozentige Kochsalzlösung benützt, in der sich beide Körper lösen, während Amylpräparate, Benzin, Essigäther als ölige Schicht abgeschieden werden. Beide Flüssigkeitsschichten werden im Scheidetrichter voneinander getrennt und die Kochsalzlösung in einem Rundkolben mit Kugelaufsatz (in dem sich ein Thermometer befindet) und absteigendem Kühler destilliert Schon am Siedepunkt ist zu erkennen, ob neben Spiritus auch Azeton vorhanden ist, welches man qualitativ leicht durch die Nitroprussidnatriumreaktion nachweisen und durch sein spezifisches Gewicht identifizieren kann. Das Auftreten einer stark violetten Färbung ist hier Bedingung, da eine schwache Reaktion fast immer auftreten wird, weil zur Herstellung von Zelluloid- und Zaponlacken nicht selten azetonhaltiger, denaturierter Spiritus verwendet wird.

Dr. H. Wolff beschreibt die quantitative Trennung der flüssigen Bestandteile von Zaponlacken in dem oben erwähnten Artikel ungefähr in folgender Weise:

Durch die Lacksubstanz wird Wasserdampf geleitet, wodurch Lösungsmittel und Trockengehalt getrennt werden. Das Destillat wird mit so viel Kochsalz behandelt, daß die wässrige Schicht 20 pCt. Chlornatrium enthält. Verdünnungsflüssigkeiten werden ohne weiteres „ausgesalzen". Nach Trennung der beiden Schichten voneinander im Scheidetrichter wird aus der wässrigen Alkohol und Azeton durch Destillation voneinander geschieden. Bei Gegenwart von Amylalkohol wird die ölige Schicht zunächst mit Chlorkalzium entwässert und die überstehende Flüssigkeit destilliert. Was unter 85° C. übergeht, ist entweder Benzin oder Essigäther; letzterer ist leicht am charakteristischen Geruch erkennbar. Eine Trennung in verschiedene Fraktionen wird beim Nichtvorhandensein von Aether nicht vorgenommen, sondern das Ganze glatt übergetrieben. Ein niedriges spez. Gewicht läßt auf Benzin schließen. Alle Anteile bis auf letzteres gehen beim Schütteln mit Schwefelsäure (63 bis 64° Bé) in Lösung. Durch Titration mit $^{n}/_{2}$-Kalilauge wird in einem Teil der öligen Schicht festgestellt, ob neben Amylazetat auch Amylalkohol vorhanden ist. Bei Gegenwart von Essigäther wird die bis 80° C. übergehende Fraktion getrennt aufgefangen und für sich untersucht.

Soll konstatiert werden, ob der in Schwefelsäure lösliche Teil nur Amylazetat enthielt, so muß eine Verseifung des Gesamtdestillats vorgenommen werden. Liegt der errechnete Wert zwischen 400 und 450, so ist sicher auf Amylazetat zu schließen, während man auf das Vorhandensein von Amylalkohol schließen kann, wenn dieser Wert unter 400 liegt. Bei ganz genauen quantitativen Bestimmungen wird Veresterung des Gesamtdestillats mit Essigsäureanhydrid in folgender Weise vorgeschlagen:

1—3 g Gesamtdestillat werden mit 5—9 ccm Essigsäureanhydrid gemischt und 2—3 g entwässertes und frisch geschmolzenes Natriumazetat zugefügt. Man erhitzt am Rückflußkühler $^{1}/_{4}$—$^{1}/_{2}$ Stunde, verdünnt mit 100—200 ccm Wasser und kocht etwa $^{1}/_{4}$ Stunde lang (ebenfalls am Rückflußkühler). Nach völligem Erkalten gibt man einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und tropfenweise Natronlauge (ca. $\frac{1}{2}$ normal) bis zur Gelbfärbung (oder ganz schwach rosa). Dann fügt man 25 ccm $\frac{1}{1}$ normal Alkali zu, kocht am Rückflußkühler $^{1}/_{4}$ Stunde und mit $\frac{1}{1}$n-Säure zurück, jedes ccm des $\frac{1}{1}$ n-Alkali, das bei der Verseifung verbraucht ist, entspricht 0,088 g Amylalkohol.

Bei Gegenwart von Essigäther wird man zweckmäßig die bis 80° übergehende Fraktion (I) für sich auffangen und sowohl diese wie die über 80° siedenden Anteile (Fraktion II) in gleicher Weise wie bei Abwesenheit von Essigäther das Gesamtdestillat untersuchen. Nach Bestimmung des Benzins in Fraktion I (der Gehalt möge b_1 Proz. sein) muß die Verseifungszahl des schwefelsäurelöslichen Anteils, wenn v_1 die Verseifungszahl dieser Fraktion ist,

$$V = \frac{100\, v_1}{100 - b_1}$$

etwa 600—650 sein; ist sie wesentlicher geringer, so kann entweder Amylalkohol oder Amylazetat oder beide übergegangen sein, was man durch Esterifizierung feststellen kann, doch kommt dies bei sorgfältiger, d. h. langsamer Destillation kaum vor. Vielmehr findet sich etwa vorhandener Amylalkohol fast vollkommen in Fraktion II vor wo er, wie vorher im Gesamtdestillat beschrieben, bestimmt werden kann.

Bei Abwesenheit von Benzin und Amylalkohol ist es bequemer, Fraktion I und II zu vereinen und durch Feststellung der Verseifungszahl den Gehalt an Estern zu bestimmen; wenn in diesem Falle die Verseifungszahl V ist, so ist der Gehalt an Essigäther $\frac{1}{2}(V-431)$.

Natürlich muß man hierbei, wie überhaupt bei diesen Bestimmungen berücksichtigen, daß es sich nicht um chemisch reine, sondern um technische Produkte handelt, die an sich aus einer Reihe homologer Verbindungen bestehen. Daher kann man bei einer Verseifungszahl von 450 noch nicht ohne weiteres auf einen Zusatz an Essigäther schließen.

Bei der Fraktionierung macht sich das Vorhandensein von Buttersäureestern durch den bekannten typischen Geruch bemerkbar, die ebenfalls durch Verseifung, resp. Abscheidung der Säure, ausäthern usw. genauer charakterisiert werden können. Ganz analog wird mit Estern der Ameisensäure verfahren, deren Gegenwart nach Freimachen der Säure man qualitativ mit Sublimatlösung nachweisen kann, aus denen unlösliches Kalomel ausgefällt wird.

Der Trockengehalt von Zaponlacken wird durch vorsichtiges Eindampfen einer abgewogenen Menge Flüssigkeit bis zur Gewichtskonstanz bestimmt, wobei jede Hautbildung durch Umrühren mit dem Glasstab vermieden werden muß, um ein völliges Verdampfen flüchtiger Bestandteile zu ermöglichen. Der Grad der Nitrierung der Wolle wird durch quantitative Untersuchung der Film festgestellt, die erhalten wird, wenn man den zu analysierenden Lack auf eine mit Talkum abgeriebene Glasplatte aufgießt. Beim Betupfen eines Teils der Film mit konzentrierter Schwefelsäure würde beim Auftreten von Essigsäuregeruch der Schluß zu ziehen sein, daß Azetylzellulose vorliegt.

Die Muttersubstanz des Trockengehalts der Zaponlacke ist entweder Kollodiumwolle oder Zelluloid. Im folgenden sollen einige qualitative Reaktionen, sowie quantitative Bestimmungsmethoden dieser beiden Substrate kurz angeführt werden.

So leicht wie sich Zelluloid durch seinen Kampfergeruch als solches leicht verrät, so schwer ist seine genaue quantitative Bestimmung. Durch Einführung der in neuerer Zeit vielfach verwendeten Zelluloidersatzmittel ist diese Schwierigkeit nicht geringer geworden. Da Kampfer mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so läßt sich darauf eine natürlich sehr rohe, gewichtsmäßige Bestimmung ausführen, indem Zelluloid bis zum Verschwinden des Kampfergeruchs mit kochendem Wasser behandelt wird.

Durch Verseifen des mit Wasser ausgekochten Zelluloids gehen die event. darin enthaltenen Fette oder Oele in lösliche Verbindungen über, aus denen die Fettsäuren auf gewöhnlichem, analytischem Wege nachgewiesen werden. Tritt beim Kochen mit Lauge Phenolgeruch auf, so wird beim späteren Ansäuern event. Phosphorsäure nachweisbar sein, wodurch auf Zelluloidersatz zu schließen ist. Wird Zelluloid in einem Rundkolben mit Lauge einige Zeit erhitzt, so setzen sich an dem langen Halse des Kochgefäßes nach einiger Zeit Kristalle von Kampfer ab, auf welche Weise man diesen äußerlich sichtbar nachweisen kann.

Nach Fr. Böckmann wird Zelluloid mit Aether am Rückflußkühler erhitzt, wobei Kampfer quantitativ in Lösung geht. Die zurückbleibende Nitrozellulose wird abfiltriert, auf einem vorher bei 100° C getrockneten Filter gesammelt und mehrfach mit heißem Holzgeist übergossen, der auf die letzten Anteile von Kampfer lösend wirkt. Hadow reduziert nitrierte Baumwolle durch alkoholische Natriumsulfhydratlösung; die dadurch erhaltene Zellulose wird mit wässrigem Spiritus sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

Nitrozellulose wird nach einer andern Angabe mit konzentrierter Eisenchloridlösung und Salzsäure auf 100° C erhitzt, wobei das sich bildende Stickoxyd entweicht, während Eisenoxydhydrat sich in der Salzsäure auflöst. Die denitrierte Wolle wird gut gewaschen, vorsichtig getrocknet und gewogen. Nach Walterbrum wird das freiwerdende Stickoxyd in einer graduierten Glasröhre gemessen, aus dessen Menge ein Schluß auf die Nitrierungsstufe der vorliegenden Kollodiumwolle gezogen werden kann. Eine abgewogene Menge trockner Nitrowolle wird mit konzentrierter Schwefelsäure in einer mit Quecksilber gefüllten, kalibrierten Glasröhre bis zur völligen Lösung gut durchgeschüttelt, wobei das freiwerdende Stickstoffdioxyd von dem Quecksilber zu Stickstoffoxyd reduziert wird.

Sind den Zapon- und Zelluloidlacken bei der Fabrikation Harze beigemischt, so wird dadurch der Gang der Analyse bedeutend erschwert. Die Trennung dieser Zusätze voneinander und von der nitrierten Wolle erfordert besondere Uebung und setzt große Spezialpraxis voraus.

Das Färben des Rohzelluloids.

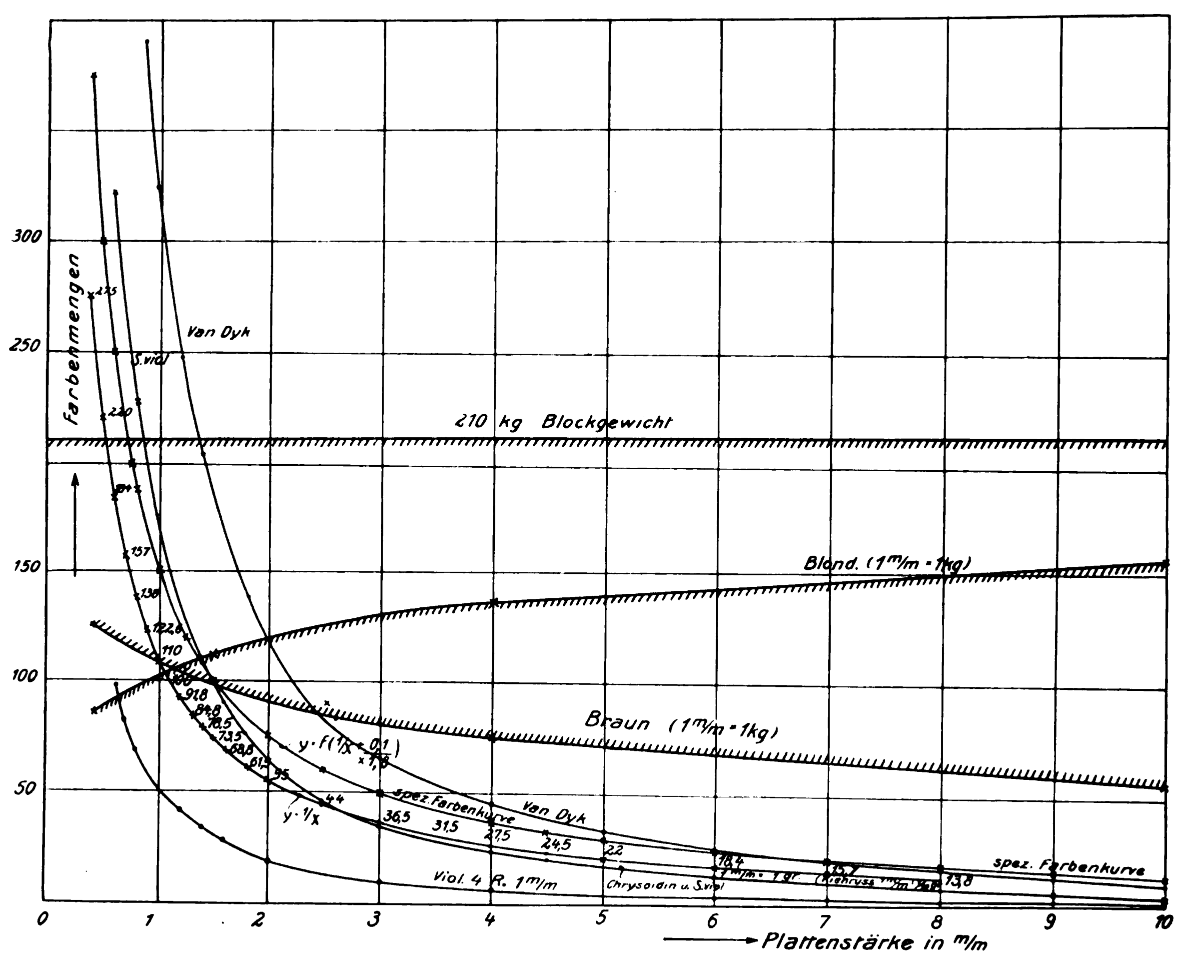
(Schluß.)

Von Oberingenieur Eugen Stich in Berlin.

Das richtige Treffen der gewünschten Farbe ist bereits bei einfarbigen Platten ziemlich schwierig und erfordert eine längere Uebung. Wesentlich umständlicher jedoch gestaltet sich die Herstellung von Mustern, die mehrere ineinanderlaufende Farben aufweisen und ebenfalls in dünnen und dicken Stärken vollkommen gleich erscheinen sollen. Ein Beispiel hierfür bietet das Schildpattmuster, dessen Rezept an erster Stelle genannt worden ist. Es handelt sich hier um ein transparentes Schildpatt, welches in Stärken von 2—8 mm hergestellt wird. Es wird hierbei also nicht nur die Farbenmenge pro kg veränderlich sein, sondern es muß auch das Verhältnis der ungefärbten und der gefärbten Zelluloidmasse variieren. Auch in diesem Falle ist ein bestimmtes Gesetz gültig. Ist a das Gewicht der ungefärbten Masse und b das Gewicht der braunen, d das Gewicht der Plattendicke und z die dem Muster zugehörige Konstante, so ist $\frac{a}{b} = d \cdot z$ oder $\frac{a}{b \cdot d} = z$. Hat man also die Konstante für eine Plattenstärke des einen herzustellenden Musters festgelegt, so kann man für eine zweite gegebene Plattenstärke und die dafür gegebene blonde ungefärbte Masse das Gewicht der braunen Masse aus der Formel errechnen. Es erleichtert diese Formel dann die Aufstellung der Farbenrezepte für die einzelnen Plattenstärken. Der Neuling auf diesem Gebiete wird natürlich gut tun, die errechneten Resultate durch Anfertigung kleiner Probeblöcke zu kontrollieren, ehe er dazu übergeht, die großen Blöcke direkt nach seinen ausgerechneten Rezepten herzustellen. Auch erweist es sich prinzipiell als vorteilhaft, die errechneten Zahlen graphisch aufzutragen und dadurch ihre Stetigkeit zu kontrollieren. Ein derartiges graphisches Rezept ist in der umstehenden Abbildung dargestellt. (S. 326.)

Das Rezept gehört zu einem Schildpattmuster, welches vielfach in Deutschland und hauptsächlich in Rußland als Kammaterial verarbeitet wird, und zwar in den Stärken von 1—4 mm. Die Stärken von 4—10 mm verwendet man dagegen mehr zu Bijouteriewaren, wie z. B. Lorgnettenstielen usw. Die in den Handel kommenden Schildpatttafeln dieses Musters besitzen eine Größe von 70×140 cm. Das Gewicht der zu einem Block gehörigen Zelluloidmasse beträgt, wie es aus dem graphischen Rezept ersichtlich ist, 210 kg und setzt sich zusammen aus ungefärbtem blonden Zelluloid und gefärbtem braunen Zelluloid. Die Zusammensetzung besteht nun nicht für alle Plattenstärken aus gleichen Teilen, wie es ohne weiteres aus den Kurven, welche mit blond und braun bezeichnet sind, zu ersehen ist. Bei einer Plattenstärke von 1 mm sind im Block 105 kg blonde und 105 kg braune Zelluloidmasse enthalten. Bereits bei einer Plattenstärke von 1,1 mm hat sich dieses Verhältnis ver-

ändert. Diese Veränderung geschieht bei einer Plattenstärke von 0,5—4 mm schneller wie von 4 mm aufwärts. Auch sieht man aus den Farbenkurven, daß sie bei geringeren Plattenstärken schneller ansteigen; z. B. beträgt die Farbenmenge für die in dem Block enthaltenen Farben Chrysoidin und S. Viol. bei 1 mm Stärke 170 g und steigt bei 0,8 mm, also bei einer Stärkeverminderung von 0,2 mm auf 230 g. Die Differenz beträgt somit 60 g, während die Differenz bei einer Stärkevermehrung von 0,2 mm 48 g beträgt, denn für 1,2 mm Plattenstärke ist die Farbenmenge zirka 122 g. Weit geringere Unterschiede bezüglich der Farbenmenge weisen die dickeren Platten auf, weshalb man in der Praxis von einem Block schnelle Ansteigen der Farbenkurven für die dünneren Platten zeigt nun auch, daß das Treffen der gewünschten Farbe bei ihnen schwieriger wird wie bei dicken Platten. Man ist demnach in der Praxis gezwungen, mit der Farbendosierung für Platten von etwa 1,5 mm abwärts recht genau zu sein. Von einem Block für Platten von 1 mm kann man zwar 0,9 mm und 1,1 mm starke Platten schneiden, welche einigermaßen den gleichen Farbton wie die 1 mm-Platten besitzen. Vergleicht man dann aber die 0,9 mm-Platte mit der 1,1 mm-Platte, so zeigt sich bereits ein recht erheblicher Unterschied in der Tönung. Viel kräftiger tritt derselbe noch hervor in der Plattenstärke von 0,2, 0,3, 0,4, 0,5—0,7 mm. Hier muß



Graphisches Rezept. (Zu S. 325.)

für 5 mm Plattenstärke auch Platten von 6—7 mm schneiden kann, ohne sehr stark ins Auge fallende Farbendifferenzen zwischen denselben befürchten zu müssen. Die mit Zahlen bezeichnete Kurve ergibt sich aus der Formel $y = \frac{1}{x}$, welche für das Färben des Zelluloids gültig wäre, wenn dieses keinerlei Eigenfärbung hätte, also glasklar ausfiele. Die „spezifische Farbenkurve" dagegen ergibt sich aus der Formel: $y = f \cdot \left(\frac{1}{x} + \frac{0,1}{x^{1,8}}\right)$. Wie man sieht, steigt diese Kurve viel schneller an als die erstere, z. B. beträgt der Unterschied bei der Plattenstärke von 1 mm bereits 40 g, denn die Ordinate für 1 mm-Platten schneidet die erste Kurve bei 110 g, die zweite bei 150 g. Die Kurven für die Farben selbst, von denen im Block Van Dyk, Chrysoidin, S Violett, Kienruß und Violett 4 R enthalten sind, steigen etwas steiler an wie die spezifische Farbenkurve, denn sie geben direkt die gesamte Farbenmenge an, welche im Block für die jeweilige Plattenstärke enthalten ist. Da die Farbenmenge von dem Steigen der Kurve für braun ebenfalls abhängt, so vergrößert sie sich bei den dünneren Platten verhältnismäßig schneller als bei den dickeren Platten. Das man für jede Stärke ein besonderes Rezept ausrechnen, was vermittels der spezifischen Farbenkurve nicht schwierig ist. Es ist diese somit ein wesentliches und wichtiges Hilfsmittel für den Zelluloidtechniker zur Herstellung seiner Rezepte.

Die Herstellung eines gewünschten Farbtons überhaupt erleichtert man sich dadurch, daß man die betreffende Farbe in einer bestimmten Konzentration löst und sie in ein keilförmiges Glasgefäß bringt. Die Farbe erscheint dann von der Spitze des Keiles an je nach der Dicke der Flüssigkeitsschicht immer dunkler. Man kann an einer angebrachten Skala dann direkt den für das Zelluloid notwendigen Farbenzusatz ablesen. Selbstverständlich gibt diese Methode nicht die direkte Farbenmenge an, welche zum Färben des Zelluloids notwendig ist, sondern nur eine Verhältniszahl. Man benutzt diese Zahl zum Feststellen der Anfangsfarbenmenge für einen kleinen Probeblock, dessen Färbung man während des Walzens korrigiert. Beim Walzen gibt man die Farben mittels eines Reagensglases allmählich zu und schneidet von Zeit zu Zeit ein Stückchen Zelluloid von der Walzenmasse ab, um es mit dem jeweiligen Muster zu vergleichen; allerdings darf man dabei nicht den Fehler



machen, daß man ein dickeres Probestück mit einem dünneren Muster oder umgekehrt vergleicht. Erscheint die Färbung des Zelluloids noch zu hell, so gibt man mehr Farbe zu. Ist sie bereits zu dunkel geworden, so schneidet man später von dem fertigen Probeblock Platten verschiedener Stärken ab und sucht sich diejenige aus, welche genau dieselbe Tönung hat wie das Muster. Da man nun das Verhältnis der Farbenmenge zur Zelluloidmasse genau festgelegt hat, ist es nunmehr leicht, aus der geschnittenen Platte die Menge des Farbenzusatzes für die anderen Plattenstärken zu errechnen. Erwähnt sei hierbei noch, daß getrocknetes Zelluloid in den Farbtönen etwas heller aussieht als frisch vom Block oder von der Walze geschnittenes.

Wie bereits früher bemerkt worden ist, werden Mineralfarben dem Zelluloid in Pulverform beigemengt, nachdem man sie, mit Alkohol angefeuchtet, in der Reibschale oder in der Farbenmühle verrieben hat. Das Auftragen des Farbenbreis auf das Zelluloid geschieht mittels eines Spatels, welcher aus sorgfältig geglättetem Hartholz hergestellt ist. Vorteilhafter, jedoch viel teurer ist die Verwendung von Spateln aus Horn. Die organischen Farben, welche vielmehr zum Färben von Zelluloid verwendet werden als Mineralfarben, werden dem Zelluloid in gelöster Form beigegeben, wobei man sich gewisse Lösungen in größerer Menge herstellt, welche im Vorratsraum des Laboratoriums aufbewahrt werden. Nachstehend sei eine Anzahl derartiger Farblösungen für organische Farbstoffe angegeben:

Chrysoidinlösg.	100 g Chrysoidin mit 1000 g denat. Alkohol, 120 „ „ „ 800 „ „ „ und 200 g destill. Wasser oder mit 1000 g Kampferspiritus.
Blaue Lösung	100 g Spritblau B mit 2000 g denat. Alkohol oder 2000 g Kampferspiritus, 100 g Viktoriablau B konzent. mit 1500 g denat. Alkohol oder 1500 g Kampferspiritus, 10 g Lyoner Blau mit 1600 g denat. Alkohol und 400 d destill. Wasser.
Violette Lösung	100 g Methylviolett B konzent. mit 1800 g denat. Alkohol und 200 g destill. Wasser, 50 g Methylviolett K B Nr. 0 mit 1000 g Kampferspiritus.
Rosa Lösung	40 g Rose bengale mit 1000 g denat. Alkohol oder 1000 g Kampferspiritus, Rose P 50 g mit 1000 g denat. Alkohol oder 1000 g Kampferspiritus, Cyanosein 80 g mit 1000 g denat. Alkohol und 100 g destill. Wasser oder mit 1000 g Kampferspiritus.
Rot	100 g Neufuchsin mit 1800 g denat. Alkohol und 200 g destill. Wasser, 50 g Rubinrot mit 1600 g denat. Alkohol und 400 g destill. Wasser.
Grüne Lösung	100 g brillantgrün extra mit 1000 g Kampferspiritus, 100 g Krystallgrün mit 2000 g Kampferspiritus.
Braun:	100 g Bismarckbraun mit 950 g denat. Alkohol oder 1500 g Kampferspiritus und 100 g destill. Wasser.
Orange:	83 g Chrysoidin, 30 g Orange und 12 g Braun mit 1250 g denat. Alkohol oder 2000 g Kampferspiritus und 100 g destill. Wasser.

Die vorstehenden Farblösungen werden hauptsächlich zum Färben sehr transparenter Zelluloidsorten benutzt, für welche nur wenig Farbzusatz gebraucht wird und wo das Abwiegen der einzelnen Farben, welche zuweilen nur in Mengen von einigen Hundertstel Gramm notwendig sind, für die weniger vorgebildeten Laboratoriumsarbeiter zu schwierig ist. Die Lösungen selbst werden nach den Fabrikationssälen — meistens in noch weiter verdünntem Zustande — in Porzellanschalen transportiert, während die abgewogenen Farben in Pulverform den betreffenden Saalmeistern in geschlossenen Kuverts, welche mit der Kommissionsnummer versehen sind, übergeben werden. Nur in den Sälen, in welchen Zelluloid für weiße Wäsche oder schwarzes Zelluloid fabriziert wird, wiegt sich der Saalmeister seine Farbe selbst ab, da es sich hier um weit größere und daher leichter zu verwiegende Mengen handelt.

Als Aufbewahrungsort für alle Farben dient das Farbenlager, welches am besten in einem kühlen und trockenen Kellerraum angelegt wird, der jedoch eine genügende Helligkeit — Tageslicht — besitzen soll. Größere Mengen Farben werden in Fässern, geringere Mengen in Blechbüchsen aufbewahrt, die Lösungen dagegen in Glasflaschen. Zur schnelleren Orientierung streicht man die Regale für die einander ähnlichen Farben in ihren Grundfarben an. Ein rotes Regal enthält alle Farben von dunkelrot bis hellrosa, ein grünes Regal diejenigen von dunkelgrün bis hellgrün usw. Man erspart sich dadurch längeres unnötiges Herumsuchen. Die Büchsen sind in deutlicher und großer Schrift zu etikettieren, so daß eine Verwechslung, welche sonst sehr leicht möglich wäre, vermieden wird. Auf den Flaschen, welche die Lösungen enthalten, ist dazu noch die Konzentration der Lösung anzugeben. In ähnlicher Ordnung müssen sich die Handwerkszeuge des Laboratoriums, die Reibschalen, Mörser, kleinen Farbmühlen, Wagen usw. befinden. Nur durch eine streng derart gehaltene Ordnung werden öftere und manchmal recht empfindliche Fehler beim Abwiegen der Farben vermieden werden.

Als Wagen werden kleine gleicharmige Handwagen, sogenannte Apothekerwagen, verwendet.

Die Laboratoriumsarbeiter erlangen bald eine bemerkenswerte Geschicklichkeit im Gebrauche derselben, besonders die manchmal verwendeten Arbeiterinnen. Viel schwieriger ist es, dieselben zur bewußten und peinlichsten Genauigkeit zu erziehen, jedoch trifft man bei längerer und sorgfältiger Auswahl immer einige, die auch den streng aufrecht zu haltenden Ansprüchen in dieser Hinsicht genügen. Einen gewissen Ansporn bietet die Gewährung von Prämien, welche bei der Löhnung zur Auszahlung kommen, wenn während der Lohnperiode kein Fehler gemacht worden ist. Nur muß der Laboratoriumsvorsteher darauf achten, daß von seiten der Farbenmeister keine Parteilichkeit getrieben wird.

Bezüglich der Konstruktion der Farbenmühlen sei das Folgende bemerkt. Man hat im Laboratorium selbst meistens kleinere Mühlen, welche mit der Hand bedient werden, in den Fabrikationssälen dagegen maschinell betriebene Mühlen. Die konischen Mahlschärfen bestehen aus gehärtetem Stahl oder aus Hartguß und können auf einen beliebigen Feinheitsgrad eingestellt werden. Je feiner die Farbe in der Mühle zerrieben wird, desto besser verteilt sie sich im Zelluloid, Farbkörner dürfen in keinem Falle die Mühle unzerrieben passieren. Das Mahlen geschieht auf nassem Wege, das heißt unter Zusatz von Spiritus, seltener unter Zusatz von warmem Wasser. Der aus der Mühle tretende Farbenbrei wird in Porzellanschalen aufgefangen und nach Bedarf verdünnt. Eine gute und genügende Kontrolle auf genügende Feinheit der gemahlenen Farbe gibt das Reiben derselben zwischen den Fingerspitzen. Will man genauer sein, so verdünnt man ein geringeres Quantum des Breies in einem großen Reagensglase bis zu einem bestimmten Grade. Ist die Farbe noch zu grob gemahlen, so wird sich schnell ein Bodensatz bilden, bei genügender Feinheit dagegen dauert es eine gewisse Zeit, bis die Entfärbung stattfindet. Das gilt hauptsächlich für die anorganischen Farbstoffe, welche sich nicht in Spiritus oder

Wasser lösen, wie z. B. Vulkanschwarz. Doch auch die schwerer löslichen organischen Farbstoffe, besonders diejenigen, welche sich in Krystallform befinden, müssen zerrieben oder gemahlen werden, weil sie sich in grobkörniger Form zu langsam lösen. Kommen dann mehrere derartige Farbkörner in das Zelluloid, so wird gewöhnlich der ganze Block entwertet, weil sie sich nachträglich in demselben lösen und dadurch große Farbenflecke verursachen, während die nichtlöslichen Farben sich eben nur als dunkle Pünktchen bemerkbar machen. In trokkenem Zustand werden nur metallische Farben, insbesondere das für die Herstellung der weißen Wäsche in großen Mengen gebrauchte Zinkweiß, gemahlen. Für dieses hat man eine Mühle spezieller Bauart, welche das Material fein pulverisiert. Die Mühle ist in einem besonderen Raum aufgestellt und verlangt eine gewisse Vorsicht bei ihrer Bedienung. Der entstehende Metallstaub greift die Lunge der bedienenden Arbeiter stark an. Es ist also notwendig, daß alle in Frage kommenden Teile der Mühle gut dicht sind und der Staub aus dem Raume abgesaugt wird. Auch muß dafür gesorgt werden, daß das Einschütten des Mahlgutes ohne große Staubentwicklung stattfinden kann. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln ist es angebracht, mit den Arbeitern der Mühle alle drei Monate zu wechseln, um die Gesundheit derselben zu schonen. Auch sonst sind die Arbeiter, welche mit Farben hantieren, zu einer gewissen Vorsicht zu ermahnen, da viele derselben, in offene Wunden oder Kratzstellen der Haut gebracht, Veranlassung zu leichteren und schwereren Blutvergiftungen geben können.

Zum Schlusse seien an dieser Stelle noch einige Zelluloidlacke und Lösungen erwähnt, deren Herstellung die folgende ist und die in gefärbtem und ungefärbtem Zustand für verschiedene Zwecke gebraucht werden:

Mattlack: 100 g Zelluloid, 2000 g Schwefeläther, 700 g Terpentinessenz, 2000 g Alkohol.

Zelluloidlacke: 100 g Zelloidin, 300 g Amylazetat, 300 g Azeton, 300 g Aether;

oder: 100 g Zelloidin, 300 g Amylazetat, 300 g Azeton, 300 g Aether, 50 g Kampfer.

Gefärbte Lacke: 950 g Azeton, 30 g Kollodium, 10 g Kampfer, 10 g Anilinfarbstoffe (in verschieden konzentrierter Lösung).

Undurchsichtiger Lack: 100 g Zelluloid, 400 g Essigäther, 600 g Methylalkohol.

Verfahren zur Herstellung von Kunstkorkmassen.

Tabellarische Zusammenstellung von Dr. Oscar Kausch-Berlin.

Erfinder, bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Gustav Hagemann in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 66 240 (2. II. 92.)	Zerkleinerter Kork wird mit einer Lösung von nitrierter Zellulose getränkt und in Formen einem Druck ausgesetzt, bis das Lösungsmittel verdunstet ist = korkähnliche Masse (Suberit).
John Thomas Smith in New-York	D. R.-Patent Nr. 70 159 (11. X. 92.), amerik. Patent Nr. 484 345	Korkabfälle werden unter Erhitzen zusammengepreßt = Korkmasse.
Philip Henry Holmes in Gardiner (St. Maine, V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 77 832 (16. I. 94.)	Vegetabilische Fasern (Holzfasern) werden unter Zutritt von Wasserdampf zu einer breiigen Masse geklopft, in Formen gepreßt, getrocknet und eventuell nach Tränkung mit Paraffin und Guttapercha gebacken = korkähnliche Pfropfen.
Gustav Hagemann in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 80 437 (29. V. 94.), Zusatz z. Patent Nr. 66 240	Geringe Mengen von Fasern oder Haaren oder mineralische Stoffe werden dem Suberit während seiner Herstellung einverleibt = korkähnliche Masse.
Nafzer & Rau in Billwärder a. d. Bille	D. R.-Patent Nr. 122 803 (29. IX. 1900)	Man umgibt eine poröse Masse aus locker verbundenem Korkklein mit einer luft- und wasserdichten Hülle oder Deckschicht aus feinen und innig durch Bindemittel verbundenen Korkteilchen entweder vollständig oder nur an den Stellen, welche sonst beim Gebrauch freiliegen würden. Dann preßt man das Ganze = Kork-Isoliermasse.
Jean Fuchs in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 167 780 (25. I. 05.)	Man läßt auf Kupfer, Nikkel oder deren Oxyde Azetylen in der Wärme unter Druck einwirken = Korkersatz.
Dr. Bronislaus Honovsky in Petersburg	D. R.-Patent Nr. 203 971 (9. X. 07.), amerik. Patent Nr. 925 104	Korkschrot, Glyzerin, Mineralöl, Viskose, Schwermetalloxyde und eventuell eine schwache Säure werden gemischt und nach dem Einpressen in Formen getrocknet = Kunstkork.
Dr. Karl Lengfellner in Berlin	D. R.-Patent Nr. 206 223 (29. XI. 07.), österr. Patent Nr. 41 106	Zelluloid und Rohkautschuk werden mit Korkpulver vermischt = Korkmasse.
Dr. Carl Grünzweig in Ludwigshafen a. Rh.	Brit. Patent Nr. 11 806/1891	Stückchen von Kork, Mark, Holz o. dgl. werden mit einer Emulsion von Ton, Kalk, Gips, Magnesia, Kieselgur o. dgl. in Teer, Mineralöl, Harz, Wachs oder Harzseife gemischt, in Blockform gebracht und bei 160° C nicht übersteigender Temperatur getrocknet = Korkmassen.
Carl Eduard Meyer in Bremen	Brit. Patent Nr. 19 459/1892	Man imprägniert zerkleinerten Kork mit Kasein o. dgl. oder mit einer Lösung von Harz, Leim oder Kautschuk, preßt und erhitzt das Gemisch = Korkmassen.
Roman Romano u. Buenaventura Reull in Barcelona	Brit. Patent Nr. 21 514/1892	Korkmehl, Eiweiß oder Blut und Kalk oder Zement oder Gelatine und Bichromat werden gemischt und geformt = Korkmassen.
Eugene Hermes in Paris	Britisches Patent Nr. 6473/1895	Man mischt gepulverten Naturkork mit Kollodium oder Azetylzellulose oder einer Azetonzelluloidlösung und gibt ev. zu der Mischung Leinöl oder ein anderes Oel und Essigsäure. Die Masse wird geformt, getrocknet und gepreßt = Isoliermasse.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Maxime Hocquet Paris	Brit. Patent Nr. 1587/1896, amerik. Patent Nr. 597283	Zerkleinerter Kork wird mit einer Gelatine-Glyzerin-Tanninlösung und Kaliumbichromat gemischt und ev. Kalk und Harz zugesetzt = Korkmasse.
Gustav Hagemann und Dr. Otto Zimmermann in Ludwigshafen am Rhein.	Brit. Patent Nr. 15133/1897	Kork wird mit Paraffin, Stearin, Harz o. dgl. imprägniert.
François Louis León Le Frankin Boscle-Hard (Frankr.)	Brit. Patent Nr. 23647/1898	Holz wird mit einem Oxydationsmittel behandelt und dann mit Luft beladen = Kunstkorke.
Samuel Forde Ridley, G. und W. R. Whitley in London	Brit. Patent Nr. 112/1900	Korkabfälle werden mit Kasein (Kalk und Wasser) gemischt und gepreßt sowie erhitzt = Korkmasse.
Albert Haacke in Celle (Hannover)	Brit. Patent Nr. 5108/1900	Kork-, Markmehl u. Ton werden in Wasser gebracht, geformt und erwärmt = Korkmassen.
Christian Nafzer in Billwärder	Brit. Patent Nr. 20044/1900	Korkteilchen und ein Bindemittel werden auf Isoliermaterial verarbeitet.
Jörgen G. Maardt in Kopenhagen	Brit. Patent Nr. 5118/1902	Korkmehl, Korkabfälle, Braunkohlenstaub o. dgl. werden mit Wasserglas imprägniert, die Masse geformt und in einer Chloridlösung gekocht = Isoliermasse.
Philip Frederick Lenhart in Manhattan (New-York)	Brit. Patent Nr. 307/1904, amerik. Patent Nr. 750548	Soda, Leim, Wasser und Kork, oder Chlorkalzium, Soda, Leim, Wasser und Kork oder Kalziumkarbonat, Glyzerin, Leim, Wasser und Kork werden gemischt = Korkmasse.
Henry Birbeck in London (Fletcher H. Brooks in Baltimore)	Brit. Patent Nr. 21101/1904, Amerik. Patent Nr. 774645	Gelatinöses Bindemittel (Kautschuck und Schwefel) werden mit gepulvertem Kork, Rinde oder Holzbrei gemischt, erhitzt und geformt = Korkersatz.
Francisco Matas y Rodés in Calella (Spanien)	Brit. Patent Nr. 248/1905	Gemahlener Kork wird in Leimlösung gebracht, getrocknet, gepreßt und erhitzt = Korkmasse
Harvey Coale in Baltimore José Serra in Barcelona	Brit. Patent Nr. 11632/1906, amerik. Patent Nr. 846251, österr. Patent Nr. 39339, schweiz. Patent Nr. 37616	Zerkleinerter Kork und lösliches Eiweiß erhitzt = Kunstkork.
Aktien-Gesellschaft für patentierte Korksteinfabrikation und Korksteinbauten vormals Kleiner & Bokmayer in Wien	Brit. Patent Nr. 10546/1912	Man läßt Pech bei der geringsten Temperatur, bei der es flüssig ist, in Formen einfließen, die mit zerkleinertem Kork angefüllt sind und gelochte Wände haben = Isolations-Korkmassen.
Samuel W. Harvey in Dubuque (Jowa)	Amerik. Patent Nr. 644172	Kork wird der Einwirkung einer aus Gelatine, Wasser und Ammonbichromat bestehenden Lösung ausgesetzt und dann getrocknet = Korkmasse als Packungsmaterial.
Arthur Blumer in La Varenne	Amerik. Patent Nr. 659505	Gepulverter Kork wird mit einer Kollodiumlösung gemischt, gepreßt, getrocknet, mit einer Nitrozelluloseazetonlösung behandelt und schließlich mit einem fetten Mineralöl getränkt = Korkmasse.
Edward P. Smith in Chattanooga (Tennessee)	Amerik. Patent Nr. 726582	Eine Holzmasse wird zerkleinert und dann mit Gelatine, Glyzerin und schließlich mit einem Koagulationsmittel behandelt = Korkmasse.
Frederick H. Bruening in Pittsburg (Pennsylvanien)	Amerik. Patent Nr. 778529	Kork oder Korkholz werden zwecks Austreibung flüchtiger Stoffe erhitzt, dann mit Pech oder Teer gekocht und mit gemahlenem Ton, Feldspat, Harzöl und Bleioxyd in der Hitze vereinigt = Isoliermaterial.
John J. C. Smith u. Michael Smith in Passaic (New-Jersey)	Amerik. Patent Nr. 913572	Gekörnter Kork wird mit Leim, Glyzerin, Melasse zu einer homogenen Masse verarbeitet und dann unlöslich gemacht.
Eugene A. Merrill in Grand Rapids (Michigan)	Amerik. Patent Nr. 1003773	Trockener, gekörnter Kork wird mit trockenem gepulverten Asbest gemischt = Isoliermaterial.
Philip Frederick Lenhart in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 1008972	Gemahlener Kork, Gummi arabicum, Stärke, Gelatine, Zucker, Leim und Glyzerin werden gemischt = Korkersatz.
Oskar Pisko in Mödling b. Wien	Oesterr. Patent Nr. 57193	Korksteinplatten werden mit einem Brei von Korkstaub, der mit einer mit Zucker versetzten wässerigen Schellacklösung angerührt wurde, verstrichen und mit einer solchen Lösung imprägniert und geschliffen.
Otto Horstmann & Co. in Köln a. Rh.	Schweiz. Patent Nr. 22072, Brit. Patent Nr. 14722/1900	Kälteschutztafel aus einem Gemisch von Asphalt, Paraffinöl und Korkgries.
Grünzweig & Hartmann G. m. b. H. in Ludwigshafen a. Rh.	Schweiz. Patent Nr. 45985 (Zusatz z. Patent Nr. 44373)	Korkklein wird durch Erhitzen auf 250—500° C unter Luftabschluß ausgedehnt und von Destillationsprodukten befreit, geformt und in der Hitze gepreßt.
Cork Asphalt Limited	Franz. Patent Nr. 370753	Gekörntes Bitumen und Holzmehl o. dgl. werden auf 130—150° erhitzt, geformt und unter Druck gepreßt = Korkersatz.

Referate.

Willstätter und Zechmeister. Zur Kenntnis der Hydrolyse von Zellulose. I. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1913, S. 2401.

Bei der Verzuckerung der Zellulose mit Schwefelsäure verbindet sich letztere mit den Polyosen zu Estersäuren, die erst durch Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Alkohol zerlegt und dann in der Hitze weiter verzuckert werden müssen. Die Ausbeute an Glukose beträgt 56 bis 85 Prozent der Theorie. Der Prozeß läßt sich optisch nicht verfolgen. Verfasser fanden, daß die Verzuckerung der Zellulose leicht mit hochkonzentrierter Salzsäure erfolgt. Es werden 95 bis 96 Prozent der Theorie an Glukose erhalten. Hochkonzentrierte handelsübliche Salzsäure, welche höchstens 37,6 Prozent Chlorwasserstoffsäure enthält, verwandelt Filtrierpapier durch Zerfall der Fasern in einen Brei. Die Fasern werden teilweise gelöst. Salzsäure von etwa 41 Prozent Chlorwasserstoffsäure löst Baumwolle reichlich und in wenigen Sekunden auf. Diese Säure vermag auch dem Holze rasch die gesamte Zellulose zu entziehen. Die Zellulose läßt sich anfangs aus der Lösung vollständig wieder ausfällen, allmählich erfolgt Hydro-

lyse. Bei einprozentigen Lösungen erreicht die Verzuckerung in der Kälte in ein bis zwei Tagen ihr Ende. Der Vorgang läßt sich sowohl durch Polarisation wie durch Reduktion von Fehlingscher Lösung verfolgen. Die Aufgabe der quantitativen Verzuckerung von Zellulose ist dadurch gelöst. Die Ausbeute an Glukose durch die Einwirkung von 41 prozentiger Salzsäure auf Zellulose wird durch die Bildung von Isomaltose nicht herabgedrückt. Zur Herstellung konzentrierter Lösungen trägt man die Baumwolle in die hochkonzentrierte Salzsäure ein und knetet sie damit. 41 prozentige Salzsäure löst 15 Prozent Zellulose. Die Lösung erfolgt durch Schütteln in einer Stöpselflasche in einigen Minuten bis einer Viertelstunde. Die Lösungen sind anfangs farblos und klar, nach mehreren Tagen wird die Flüssigkeit hellgelb und später dunkelgelb; dann scheidet sie dunkelbraune Stoffe ab.

Fichtenholz löst sich in der 40- bis 41 prozentigen Salzsäure rasch auf und hinterläßt 30 Prozent Liguinsubstanz.

Bromwasserstoffsäure von 42 Prozent gelatiniert, 57 prozentige löst unvollständig, 66 prozentige löst Baumwolle leicht und vollständig. Hochkonzentrierte Jodwasserstoffsäure löst Baumwolle in der Kälte nicht. 70 bis 75 prozentige Flußsäure gelatiniert und löst rasch Baumwolle. Piest.

C. Haeussermann: Ueber das Verhalten der Zellulose gegen reine Salpetersäure. (Zeitschrift für angew. Chemie 1913 S. 456.) Ebenso wie die Baumwolle wird auch der Sulfitzellstoff durch kalte hochkonzentrierte Salpetersäure in mehr oder weniger stickstoffreiche Produkte übergeführt. Mittelst Salpetersäure von 1,495 spez. Gewicht wird in 3—4 Tagen ein Produkt mit 11,1 pCt. Stickstoff erhalten. Durch monatlange Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure geht der Sulfitzellstoff in säure- und wasserlösliche Substanzen über. Verf. hat ferner das Verhalten von Hydrozellulosen, welche aus Baumwolle und Sulfitzellstoff gewonnen wurden, gegen konzentrierte Salpetersäure untersucht. Wird Baumwolle ein Jahr lang mit kalter Salpetersäure von 1,1 spez. Gewicht in Berührung gelassen, so entsteht Hydrozellulose in Form eines feinen weißen Pulvers. Durch kalte konzentrierte Salpetersäure wird daraus Nitrohydrozellulose erhalten. Aus Sulfitzellstoff erhält man in gleicher Weise Hydrozellulose, welche sich in kalter 10 prozentiger Natronlauge teilweise löst. Die mit kalter konzentrierter Salpetersäure gewonnenen Nitrohydrozellulosen hatten geringeren Stickstoffgehalt als die auf gleiche Weise aus Baumwolle gewonnenen Nitrohydrozellulosen. Baumwolle wird nach mehrwöchentlicher Einwirkungsdauer von Salpetersäure mit 1,48—1,49 spez. Gew. in Pyroxylin mit 95 pCt. maximalem Stickstoffgehalt übergeführt. Piest.

H. Ost: Die Azetolyse der Zellulose zu Dextroseazetat. (Vortrag Naturforscher-Vers. Münster durch Zeitschr. f. angew. Chem., Heft 39, 1912.)

Behandelt man Zellulose mit verdünnten Mineralsäuren oder mit Eisessig-Schwefelsäure, so entsteht die noch faserige Girardsche Hydrozellulose, welche sich in Kupferoxydammoniak wesentlich dünnflüssiger löst als Zellulose, aber nach zahlreichen neuen Analysen dieselbe Elementarzusammensetzung besitzt; einer weiteren Hydrolyse durch die genannten Agenzien setzt sie bedeutenden Widerstand entgegen. Ein glatter Abbau des Zellulosemoleküls bis zur Dextrose gelingt nur nach voraufgegangener Veresterung, am einfachsten durch Auflösen in starker Schwefelsäure und Erhitzen der Lösung mit Wasser auf 120°, wobei der saure Zellulose-Schwefelsäureester stufenweise, aber die Ester der Zellulosedextrose hydrolytisch gespalten würden. Analog dieser Sulfolyse verläuft die Azetolyse, der Abbau über die Essigester. Beim Azetylieren von Zellulose mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4 vollzieht sich gleichzeitig Hydrolyse, die anfangs sehr viskose Lösung wird dünnflüssig, und später nimmt der Essigsäuregehalt der amorphen Azetate erheblich zu. Eine echte Hydrolyse muß, wie bei der Stärke, in der Weise verlaufen, daß die Sauerstoffatome, welche laktonartig die Dextrosereste verketten, je 1 Mol. Wasser aufnehmen und 2 neue Hydroxyle bilden, so daß aus den 3 mn Hydroxylen der Zellulose mit mn Dextroseresten 3 mn + 2 Hydroxyle werden; daß also ein Dextrin mit 10 Dextroseresten nicht 30, sondern 32 Hydroxyle enthält, und die Endprodukte Zellobiose 4 und die Dextrose 5 Hydroxyle auf eine C_6-Gruppe. Diese hydrolytische Wasseraufnahme selbst kann durch die Elementaranalyse erst bei kleineren Molekülkomplexen nachgewiesen werden, weit sicherer aber durch die Zunahme des Essigsäuregehaltes der Ester; das Azetat eines Dextrins $C_{60}H_{102}O_{51}$ (mit 32 Hydroxylen) enthält bereits 64,6 % Essigsäure, gegen 62,5 % des Zellulosetriazetats, das Zelluloseoktazetat 70,8 % und Dextrosepentaacetat 76,9 %. Während bisher die Azetolyse der Zellulose mit Sicherheit nur bis zum Zellobioseoktoazetat und nur sehr unvollständig gelungen war, konnte sie jetzt ziemlich glatt bis zum Dextrosepentaazetat durchgeführt werden, bei bestimmter Arbeitsweise. Zu 5 g Zellulose, 25 ccm Essigsäureanhydrid und 25 ccm Eisessig wurden z. B. mit 5,5 g konz. H_2SO_4 2 Tage oder mit 2 g H_2SO_4 einige Monate auf 40—45° erwärmt, so daß beim Eingießen der Lösung in Wasser möglichst wenig Fällungen (von Zelluloseazetat und braunen Huminsubstanzen) entstehen. Aether entzieht dann den wässerigen Flüssigkeiten reichliche Mengen von Sirupen, die aus Dextrosepentaazetat bezw. Tetra- und Triazetaten bestehen, und die sich durch wiederholtes Azetylieren mit sehr wenig H_2SO_4 in der Kälte größtenteils in reines α-Pentaazetat von 112 % Schmelze überführen lassen. Ganz die gleichen Sirupe erhält man aus reiner Dextrose bei gleicher Arbeitsweise; während Dextrose mit Essigsäureanhydrid und nur Spuren H_2SO_4 in der Kälte krystallisierendes Pentaazetat in berechneter Ausbeute liefert, und zwar ein Gemenge von α- und β-Pentaazetat, geht die Ausbeute mehr und mehr zurück, wenn mit viel Schwefelsäure azetyliert und längere Zeit erhitzt wird; die Pentaazetate werden zum Teil zu Tetra- und Triazetat verseift und schließlich mehr und mehr zu Huminsubstanzen zerstört. Die befriedigende Ausbeute an Dextroseazetaten aus Zellulose, ohne beigemengte Azetate anderer Hexasen, bestätigen die aus der Sulfolyse gezogene Schlußfolgerung, daß die Zellulose nur aus Dextrosegruppen aufgebaut ist.

Dr. Oertel: Zur Kenntnis der Oxyzellulose. Zeitschrift für ang. Chemie 1913 S. 246.

Verf. oxydierte die Zellulose (amerikanische Baumwolle von Temming) im elektrolytischen neutralen Chlorkaliumbade. Sind 60 bis 70 pCt. der Zellulose aufgelöst, so bleibt Oxyzellulose zurück, welche in 10 prozentiger Natronlauge löslich ist. Aus dieser Lösung fällt mit Salzsäure die Oxyzellulose, welche starkes Reduktionsvermögen besitzt, wieder aus. Wird die Elektrolyse weiter fortgesetzt, so entsteht, eine kolloidale Lösung. Zuletzt wird die Zellulose völlig aufgelöst. Zu den Versuchen wurden zylindrische Glasgefäße benutzt. Die Platinelektroden müssen dicht an der Glaswand liegen. Angewandt wurde eine 16prozentige Lösung von Chlorkalium in Wasser. Die erhaltenen Kupferzahlen nach Schwalbe (abzüglich des Alkalioxydkupfers) betrugen 22,0 bis 39,3. Mit der Dauer der Stromwirkung nimmt die Kupferzahl beständig zu. Bei längerer Stromdauer geht die Zellulose völlig in Lösuug. Wird die Zellulose im Holländer gemahlen, so entsteht nach etwa 7 Stunden ein natronlösliches Produkt mit einer Kupferzahl von 12,8. Die oxydierende Flüssigkeit greift die gemahlene Zellulose gleichmäßiger an.

Die Oxyzellulose ist gegen Laugen sehr unbeständig. Beim Erhitzen entsteht, unter teilweiser Zerstörung der Oxyzellulose, eine Substanz, welche mit Salzsäure gefällt, nur eine geringe Kupferzahl hatte. Die Viskosität der Oyyzellulose in Kupferoxydammoniak nach Ost ist sehr gering. Die Verzuckerung der Oxyzellulose mit 70 prozentiger Schwefelsäure liefert geringere Ausbeuten an Dextrose als Zellulose. Die Azetylierung der Oxyzellulose, wenn sie 3 Tage mit Eisessig behandelt wird, geht leichter vor sich als die der Zellulose. Man erhält bedeutend mehr azetonlösliches Azetat als aus Zellulose. Das Oxyzelluloseazetat enthält weniger als 62,5 pCt. (Triazetat) Essigsäure. Werden 5 g Oxyzellulose mit 25 g Eisessig 1 Stunde auf 100° C. erhitzt, abgekühlt und ein Gemisch von 25 g Essigsäureanhydrid und 5 g Schwefelsäure zugesetzt, so können nach 4 Wochen aus dem Rohazetat 31,4 pCt. Zellobioseazetat mit dem Schmelzpunkt 122° C. erhalten werden.

Verf. glaubt, daß die Oxyzellulose aus einem oxydierten Abbauprodukt oder einem Zelluloseoxydextrin besteht, dessen Molekül durch die Formeln $(C_6H_{10}O_5)_6O$ bis $(C_6H_{10}O_5)_{10}O$ ausgedrückt werden kann. Piest.

O. Hauser und H. Muschner: Ueber die Ester der Zellulose mit Benzoesäure und ihren Derivaten. Zeitschrift für ang. Chemie 1913 S. 137.

Zur Herstellung der Zellulosebenzoate benutzten Croß und Bevan merzerisierte Baumwolle. Nach den Versuchen der Verfasser geht mit dieser die Reaktion äußerst langsam und unvollständig vor sich. Die Veresterung gelingt mit Hydrozellulose besser. 8 g Hydrozellulose werden mit 20 g Benzoylchlorid und 60 g 20prozentiger Natronlauge unter Kühlen behandelt. Nach beendeter Reaktion wird mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion, dann mit Alkohol, darauf mit Aether gewaschen und getrocknet. Auf die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Zellulose bezogen, erhielten Hauser und Muschner ein Monobenzoat von der Formel: $C_{19}H_{24}O_{11} = C_{12}H_{19}O_9$ $(O.COC_6H_5)$. Zur Bestimmung des Gehalts an Benzoesäure wurden 1 g des Zellulosebenzoats in der Kälte in 1—2 Tagen mit alkoholischem Kali verseift und mit normal Salzsäure zurücktitriert.

Die Konzentration der Natronlauge ist nicht bestimmend für den Grad der Benzoylierung, sondern nur für mehr oder weniger vollständige Bildung des Monoesters der Zellulose. Das Monobenzoat ist ein amorphes Pulver, nicht hygroskopisch und in allen Lösungsmitteln unlöslich. Werden 4 g Hydrozellulose in 10 g Chlorbenzoylchlorid eingetragen und unter Kühlen 20prozentige Natronlauge im Ueberschuß zugefügt, so erhält man nach dem Auswaschen mit heißem Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen ein Zellulosemonochlorbenzoat von der Formel $C_{12}H_{19}O_9$ $(O.COC_6H_4Cl)$. Das Chlorbenzoat ist ein amorphes weißes Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln und nicht schmelzbar.

Wird Zellulose mit p-Toluylchlorid und 20prozentiger Natronlauge behandelt, so erhält man ein Zellulosemono-p-toluylat. Entgegen den Angaben von Croß und Bevan konnten Verf. nur Monoderivate aber keine zweifache Substitutionsprodukte erhalten. Piest.

G. J. Briggs, Markirch, Fife. Ueber Ester der Zellulose mit Benzoesäure und ihren Derivaten. Zeitschrift für ang. Chemie 1913 S. 255.

Hauser und Muschner befeuchteten die trockene Zellulose zuerst mit Benzoylchlorid, einer Flüssigkeit die die Zellulose absolut nicht durchdringt, Darauf fügten sie gepulverte Hydrozellulose hinzu. Verf. tauchten die Zellulose zuerst in Natronlauge und dann in eine Lösung von Benzoylchlorid in Benzol. Will man einen möglichst großen Gehalt an Dibenzoat erhalten, so verwendet man eine 5prozentige Lösung von Benzoylchlorid in Benzol, will man mehr Tetrabenzoat erhalten, so benutzt man eine 10prozentige Lösung von Benzoylchlorid in Benzol. Die Zellulose wird in 20prozentige Natronlauge getaucht, abgepreßt, so daß auf 1 Molekül $C_6H_{10}O_5$ 2—2,5



Moleküle NaOH kommen. Die feuchte Alkalizellulose wird in eine 5prozentige Lösung von Benzoylchlorid in Benzol in einer Stöpselflasche unter Schütteln und Kühlen eingetragen. Nach 20 Stunden entsteht 7 pCt. lösliches Tetrabenzoat ($C_6H_{10}O_5 + 2\,NaOH + C_6H_5COCl$) Werden auf 1 Molekül Zellulose 4 Moleküle Natronlauge (40 pCt.) und 2 Moleküle Benzoylchlorid (10prozentige Lösung 20 Stunden) eingetragen ($C_6H_{10}O_5 + 4\,NaOH + 2\,C_6H_5COCl$), so entstehen 32 pCt. Tetrabenzoat und 44 pCt. unveränderte Zellulose. Mit Viskose werden. bis zu 62,2 pCt. Tetrabenzoat erhalten. Durch Lösen mit Chloroform geht das Tetrabenzoat in Lösung. Aus dem Rückstand geht mit Kupferoxydammoniak die Zellulose in Lösung. Es bleibt Zellulosedibenzoat zurück. Die Formeln beziehen sich auf die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Zellulose.

Verf. haben ferner Nitrobenzoesäureester und gemischte Essigsäure-Benzoesäureester der Zellulose dargestellt. 5 g Zellulosedibenzoat wurden eingetragen in 50 ccm Azetylierungsgemisch, welches 25 ccm Essigsäureanhydrid + 25 ccm Eisessig + 3 Tropfen Schwefelsäure enthielt. Piest.

Ost und Klein: Die Benzoylester der Zellulose. Zeitschrift für ang. Chemie 1913, S. 437.

Hauser und Muschner (Zeitschrift für ang. Chemie 1913, S. 137) erhielten auf die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Zellulose bezogen ein Monobenzoat. Verfasser suchten, bezogen auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ für Zellulose, ein Tribenzoat herzustellen, analog dem Triazetat und Trinitrat. Nachstehende Ausbeuten wären zu verwerten:

Ester	Ausbeute	Gehalt der Benzoësäure	Ester an Zellulose
	Prozent		
Monobenzoat	164	45,9	60,9
Dibenzoat	229	66,0	43,7
Tribenzoat	293	77,2	34,2

0,5 bis 3 g Zellulose werden in einer Stöpselflasche mit der bestimmten Menge Lauge übergossen, tüchtig durchgeknetet und nach ein bis zwei Stunden mit reinem Benzoylchlorid übergossen. Bei weiterem Durchkneten tritt alsbald eine mehr oder weniger heftige Reaktion unter starker Erwärmung ein, die rasch ihr Ende erreicht. Das unveränderte Benzoylchlorid wird durch Ausziehen nacheinander mit heißem Wasser, kaltem Alkohol, im Soxhlet mit Aether und wieder mit heißem Wasser entfernt. Die Zellulosebenzoate werden bei 120—125° C getrocknet und gewogen. Die besten Ausbeuten wurden erreicht mit 22,4prozentiger Natronlauge, auf 1 Molekül Zellulose 29,6 Moleküle NaOH, und zwar 218 Prozent Ausbeute, und mit 31,4prozentiger Kalilauge auf 1 Molekül Zellulose 25 Moleküle KOH. und zwar 211 Prozent Ausbeute. Bei beiden Versuchen kamen auf 4 Moleküle Alkali 3 Moleküle Benzoylchlorid.

Zur Untersuchung werden 0,7 g Benzoat in einem Wägegläschen von 100 ccm Inhalt bei 120 125° C getrocknet und gewogen, mit 25 ccm halbnormal alkoholischer Natronlauge übergossen und öfter umgeschüttelt. Nach 24 Stunden werden 25 ccm halbnormal Schwefelsäure zugesetzt, auf gewogenem Filter filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat zurücktitriert. Zur Kontrolle wird das angesäuerte Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten des Aethers die Benzoësäure gewogen. Die auf dem Filter zurückgebliebene Zellulose wird bei 120—125° C getrocknet und gewogen; sie ist nur wenig verändert.

Die Benzoate können durch Lösungsmittel zerlegt werden. 20 g Benzoat werden mit 750 ccm Lösungsmittel in einem Stöpselzylinder einige Tage auf der Maschine geschüttelt und durch Papierfilter abgesaugt. Anilin-Phenol löst die Ester bis 59 Prozent Benzoësäuregehalt, Anilin solche mit 61—65 Prozent Benzoësäure, welche dem Dibenzoat mit 66 Prozent Benzoesäure nahekommen. Chloroform löst nur die höchstbenzoylierten Ester mit 68—70 Prozent Benzoësäure, welche den Wert des Tribenzoats mit 77,2 Prozent Benzoësäure noch nicht erreichen. Bei den Rohbenzoaten bildet das sehr große Zellulosemolekül durch allmähliche Veresterung seiner Hydroxyle eine sehr lange Reihe von Estern, deren Benzoësäuregehalt von 0—77 Prozent ansteigt. Durch wiederholtes Benzoylieren können die Benzoate mit niedrigem Benzoësäuregehalt durch Verestern mit derselben Lauge höher benzoyliert werden. Die Ausbeute stieg bis auf 226 Prozent. Das in Chloroform lösliche Benzoat enthielt 72,7 Prozent Benzoësäure.

Werden 2 g Verbandwatte in einer Stöpselflasche mit 8 Molekülen Pyridin auf 1 Molekül Zellulose und 10 ccm Nitrobenzol gemischt, dann 3,2—4,8 Moleküle Benzoylchlorid, mit weiteren 10 ccm Nitrobenzol verdünnt, zugerührt, so tritt beim Erwärmen auf 110—130° C allmählich Erweichen und Verflüssigung ein. Die noch weiter mit Nitrobenzol verdünnte Lösung wird filtriert, das Filtrat mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. Mit überschüssigem Benzoylchlorid, in saurer Lösung, sind die Ester in Nitrobenzol und Chloroform völlig löslich. Mit dem sauren Pyridingemisch erhält man Tribenzoat. Die Ausbeuten 290 und 293 Prozent erreichen die berechneten (293 Prozent) und die Gehalte der gereinigten Ester an Benzoësäure mit 76,8 und 77,0 Prozent und an Zellulose mit 33,9 und 33,2 Prozent sind die des reinen Tribenzoats, welches 77,2 Prozent Benzoësäure und 34,2 Prozent Zellulose enthält.

Die Films aus Zellulosebenzoat sind wenig elastisch.

Mercerisierte Zellulose ist nicht reaktionsfähiger. Durch längere Einwirkung von Lauge erhaltene „alkalisierte Zellulose" gibt ein Benzoat, welches mehr chloroformlösliche Anteile mit 70—71 Prozent Benzoësäuregehalt enthält. Mit saurem Pyridingemisch entsteht Tribenzoat.

Aus junger Viskose regenerierte Zellulose ist ziemlich reaktionsfähig. Die Benzoate geben elastische Films. Aus alter Viskose erhaltene Zellulose benzoyliert sich schlecht. Die Benzoate geben spröde Films. Mit saurem Pyridingemisch wird Tribenzoat erhalten. Das Gleiche gilt für Zellulose aus junger und alter Kupferoxydammoniaklösung. Hydrozellulose gibt etwas weniger Benzoat. Mit saurem Pyridingemisch entsteht ein in Chloroform völlig lösliches Tribenzoat mit 76,8 Benzoësäuregehalt. Wenn auch Zellulosedextrine sich nicht bis zum Tribenzoat verestern lassen, so kann dieses doch leicht aus den Verseifungsprodukten von Dextrinazetat mit saurem Pyridingemisch erhalten werden.

Chloroformlösungen von Zellulosebenzoaten drehen die Polarisationsebene nach rechts, während Azetate nach links drehen. Piest.

O. Reinke: Die Gewinnung feiner Zellulose aus Erbsen- und Bohnenstroh. Chem Zeitung 1913 S. 601.

In Gegenden, wo Konservengemüse angebaut werden, hat die Verwertung des Erbsen- und Bohnenstrohs Bedeutung. Verf. hat durch Aufschließen unter Druck (bis 6 Atm.), mit Natronlauge (bis 7prozentig) eine brauchbare Zellulose erhalten. Zur Bleichung ist schweflige Säure, Chlor und am besten 1prozentige Kaliumpermanganatlösung geeignet. Die erhaltene Zellulose ist knotenfrei, kleinfaserig, weiß und zur Herstellung von Nitrozellulose, Viskose usw. brauchbar. Ausbeute 24—33 pCt. Piest.

Prof. Dr. Heermann: Der „Säurefraß" bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe. (Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt, 1912, S. 437.)

Eine Firma hatte beobachtet, daß manche Partien Nitrokunstseide, die bei der Fertigstellung völlig neutral reagierten, nach dem Trocknen und Lagern milchigweiße Flecke zeigten und in ihrer Festigkeit litten. Diese milchigweißen Stellen hatten 0,85 pCt. freie Schwefelsäure und 1,03 pCt. Gesamtschwefelsäure. Die Faser enthielt labile Schwefelsäureverbindungen, welche sich spalten und freie Schwefelsäure entstehen lassen. Verf. fand nun, daß sämtlich untersuchten Nitrokunstseiden, welche die Haltbarkeitsprobe bei 135—140° C. aushielten, später nicht an Säurefraß litten. Die neutral reagierende (saure wird mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen) Kunstseide wird 1 Stunde im Trockenschrank auf 135—140° C. erhitzt und dann auf freie Schwefelsäure und auf stattgefundene Schwärzung oder Bräunung untersucht. Zeigt sich freie Schwefelsäure nach der Erhitzung und schwärzt oder bräunt sich die Seide auffallend, so hat die Nitrokunstseide die Haltbarkeitsprobe nicht ausgehalten. Es kommt darauf an, die Unzersetzlichkeit (Stabilität) der Schwefelsäureester festzustellen und nicht die Gesamtmenge der Schwefelsäureester überhaupt. Labile Ester dürfen nicht in die Nitrokunstseide übergehen. Piest.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. Nr. 261642 vom 24. XII. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit zwei konjugierten Doppelbindungen. 1,3-Glycole der allgemeinen Formel

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>C(OH)\cdot CHR\cdot CR(OH)\cdot CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}$$

(R = H oder Alkyl) werden mit wasserabspaltenden Mitteln derart erhitzt, daß die gebildeten Kohlenwasserstoffe möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Zweckmäßig verfährt man so, daß man das Glykol mit dem wasserabspaltenden Mittel destilliert. Es werden z. B. 1000 Teile Butan-1,3-diol (1,3-Butylenglykol) mit 10 Teilen Schwefelsäure von 30% im Oelbad auf 170—180° erwärmt. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein und es destillieren Wasser, Erythren, daneben auch andere Produkte über. Das Erythren wird aus dem so erhältlichen Gemenge nach den gewöhnlichen Methoden isoliert. Ausbeute etwa 10% der Theorie. S.

D. R.-P. Nr. 263017 vom 1. VI. 1912. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isopentenen und ihren Derivaten. Es wurde gefunden, daß die Normalpentene durch Erhitzen auf höhere Temperaturen, besonders bei Gegenwart von Katalysatoren, sich in isomere Olefine, insbesondere Trimethyläthylen, wandeln lassen. Unter intramolekularer Umlagerung bilden sich mithin aus den normalen Kohlenwasserstoffen solche mit verzweigter Kohlenstoffkette. Da die Pentene z. B. aus dem in den tiefsiedenden Fraktionen des Erdöls in großer Menge vorhandenen Normalpentan leicht zugänglich sind, so stellt das vorliegende Verfahren einen bequemen Weg zur Darstellung der technisch wichtigen Isopentene (Trimethyläthylen) dar. Statt der Normalpentene lassen sich auch Verbindungen, welche unter den in Betracht kommenden Verhältnissen in diese übergehen, wie z. B. Halogennormalpentane, Pentylalkohole u. dgl. verwenden. Beispiel: 1065 Gewichtsteile Monochlornormalpentan, dargestellt durch Chlorieren einer Gasolinfraktion vom Siedepunkte 36—38°, werden bei 385—400° über 2000 Gewichtsteile gepulverten gebrannten Kalk ge-

leitet; die Dämpfe der entstandenen n-Pentene werden ohne vorherige Kondensation über geglühtes und auf etwa 450° erhitztes Aluminiumoxyd geleitet. Erforderlichenfalls, besonders am Anfang, kann die Temperatur noch etwas erniedrigt werden. Das durch gute Kühlung gewonnene Produkt besitzt den Siedepunkt 34—38°. Man erhält etwa 650—700 Teile dieses Produktes, wovon etwa die Hälfte aus Trimethyläthylen besteht. Will man das Isopenten in reiner Form darstellen, so kann man mit konzentrierter wässriger Salzsäure ausschütteln, wobei das Trimethyläthylen in das bei 84—86° siedende Isoamylchlorid übergeführt wird, und dieses von unveränderten n-Pententen und eventuell geringen Mengen von Isopropyläthylen durch Destillation trennen, welche entweder weiter getrennt oder von neuem über geglühte Tonerde geleitet werden können. Durch Wiederabspalten der Salzsäure aus dem Chlorid erhält man ein bei 34—36° siedendes Isopenten. S.

D. R.-P. 261677 vom 14. IV. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Paraffinreihe. Die Dämpfe von Paraffinen oder Monohalogenparaffinen (mit Ausnahme des Methans) werden mit Halogen im Dunkeln oder bei beschränkter Lichtzufuhr gemischt und das Gemisch wird einem künstlich erzeugten, an chemisch wirksamen Strahlen reichen Licht ausgesetzt. Es wird z. B. in einem emaillierten Kessel Normalhexan auf dem Dampfbade zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe streichen durch eine aufrechtstehende Kolonne und gelangen in ein darüber befindliches Zwischengefäß, in welches gleichzeitig Chlor eingeleitet wird und in welchem die Mischung der Komponenten erfolgt. Die Mischung, welche einen Ueberschuß an Hexandämpfen enthält, wird von unten in einen Kessel eingeleitet, in dessen Mitte eine Uviollampe angebracht ist. Dieses Reaktionsgefäß ist oben mit einem absteigenden Kühler verbunden. Hier verdichten sich das gebildete Chlorhexan und überschüssiges Hexan; sie werden mittels Siphon in den Destillationskessel zurückgeleitet, während die bei dem Prozeß entstehende Salzsäure fortgeführt wird. Das Kühlwasser der Kolonne wird so zugeführt, daß nur das Hexan die Kolonne passiert, während das Chlorhexan im Destillationskessel zurückbleibt und sich hier anreichert. Ist die Chlorierung weit genug fortgeschritten, so wird das Reaktionsprodukt eventuell fraktioniert. Man erhält so ein Monochlorierungsprodukt vom Siedepunkt 115—125°, welches im wesentlichen aus 1- und 2-Chlorhexan besteht. S.

D. R.-P. 261876 vom 31. V. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren. Die gemäß Patent 254529 erhältlichen Basen: 1-Dimethylaminobuten-3, $CH_2 = CH—CH_2—CH_2 N (CH_3)_2$ und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3, $CH_2 = CH—CH (CH_3)—CH_2 N (CH_3)_2$ lassen sich durch Erhitzen ihrer halogenwasserstoffsauren Salze auf höhere Temperatur direkt in Dimethylamin und Erythren, bezw. Isopren spalten. Es wird z. B. salzsaures Dimethylamino-2.methylbuten-3, welches durch Eindampfen der mit wässriger Salzsäure neutralisierten Base gewonnen wird, in einem Destillationsapparat durch Erhitzen, eventuell im Vakuum, zunächst völlig von Wasser befreit und die Temperatur des Kolbeninhalts alsdann auf 230—240° gesteigert, wo die Zerlegung des salzsauren Salzes erfolgt. Die entweichenden Dämpfe werden in einem mit Eis beschickten Kühler verdichtet. Das Destillat besteht zum größten Teil aus Isopren, außerdem enthält es in geringer Menge Chlorwasserstoffadditionsprodukte des Isoprens, die sich nach bekannten Methoden ebenfalls in Isopren überführen lassen. Ferner enthält das Destillat kleine Mengen von Dimethylamin und freiem 1-Dimethyl-2-methylbuten-3. Man wäscht das Destillat zur Entfernung der basischen Bestandteile mit verdünnter Schwefelsäure und unterwirft es nach dem Trocknen mit Chlorkalzium der fraktionierten Destillation. S.

D. R.-P. Nr. 262868 vom 25. I. 1911. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Zellulosexanthogenat. Das Verfahren besteht darin, daß man die Zellulose keiner hydrolysierend wirkenden Vorbehandlung unterwirft und auf 100 Gewichtsteile Zellulose höchstens 36 Gewichtsteile Aetznatron oder die äquivalente Menge eines anderen Alkalihydroxyds anwendet. Es werden z. B. 100 Gewichtsteile Sulfitzellulose z. B. (nach Kellner-Partington) mit 600—800 Gewichtsteilen einer 18%igen Natronlauge übergossen und damit 3—24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die Masse soweit abgepreßt, daß der Preßrückstand 150 bis 240 Gewichteile beträgt. Die Masse wird nun auf einer entsprechenden Maschine, z. B. einem Zerfaserer oder einem Reißwolf, zerkleinert und entweder sofort oder nach 12—72stündigem Stehen (Reifen) mit 40—80 Gewichtsteilen Schwefelkohlenstoff so lange behandelt, bis sie in Wasser zu einer klaren viskosen Flüssigkeit löslich ist. Wenn nötig, wird nun der Ueberschuß des Schwefelkohlenstoffs durch Abblasen oder Absaugen entfernt und die mit Schwefelkohlenstoff behandelte Masse in Wasser gelöst. Von den nach den bisherigen Verfahren hergestellten Viskosen unterscheidet sich die nach diesem Verfahren hergestellte durch einen niedrigen Alkaligehalt, wodurch eine Reihe von Vorteilen erzielt wird, auf die in der Patentschrift ausführlich eingegangen ist. S.

D. R.-P. Nr. 263016 vom 7. VI. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Krotonylalkohol wird mit wasserabspaltenden Mitteln wie Kaliumbisulfat, Toluidinbisulfat, wasserfreier Oxalsäure, Phosphorsäure, Tonerde, Aluminiumchlorid u. a. m. behandelt. Man erwärmt z. B. 5 Teile Krotonylalkohol mit 10 Teilen Toluidinbisulfat auf 140—160°. Es findet starke Gasentwicklung statt, während unveränderter Alkohol und Wasser abdestillieren. Das entweichende Gas besteht aus Erythren, das durch eine gute Kältemischung kondensiert werden kann. Die Ausbeute beträgt 30—40% der Theorie. S.

D. R.-P. Nr. 263066 vom 25. VI. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Das Verfahren besteht darin, daß Monochlorbutylenglykoläther mit katalytisch Halogenwasserstoff und Wasser abspaltenden Mitteln behandelt wird. Man leitet z. B. durch ein mit Bariumchlorid beschicktes, auf etwa 350° erhitztes Rohr Dämpfe von Monochlorbutylenglykoläther bei einem Drucke von 30—40 mm. In einer gekühlten Vorlage sammelt sich wässrige Salzsäure, während das Erythren als Gas entweicht und als Tetrabromid (Schmelzpunkt 116°) isoliert wird. Die Ausbeute am Erythren beträgt etwa 30% der Theorie. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent Nr. 17170, Zusatz zu 445896. E. G. Legrand Verbesserungen an alkalischen Fällbädern zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen für die Herstellung künstlicher Seide oder ähnlicher Produkte. Nach dem Verfahren des Hauptpatentes (vergl. D. R.-P. Nr. 250357, „Kunststoffe" 2. Jahrgang, S. 353) werden Kunstfäden hergestellt durch Koagulieren von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit konzentrierten Alkalilösungen, die mit Diastase versetzt sind, z. B. mit 40%iger Natronlauge und 4% Diastase bei 40—50° C. Der vorliegende Zusatz betrifft die gleichzeitige Verwendung der Diastase und verdünnter Alkalilaugen. Man verwendet z. B. schwache Natronlauge mit 16—21% NaOH, die mit 3,5—4% Diastase versetzt sind. Die Verstärkung der Zellulosefaser durch die Diastase in Gegenwart schwacher Alkalien ist genügend, um eine vollkommene Koagulation und ein Produkt von bemerkenswerter Elastizität zu geben. S.

D. R.-P. Nr. 262252 vom 12. VII. 1912. B. Borzykowski in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von matten, glanzlosen Gebilden wie Kunstfäden, Kunstseide, Haare, Roßhaare usw. aus Zelluloselösungen. — Nach bekannten Verfahren werden verspinnbare Lösungen in geeigneten Fällmitteln zu Fäden bezw. anderen Gebilden geformt, wobei glänzende Produkte erhalten werden. Der Glanz der Kunstprodukte ist an sich eine wertvolle Eigenschaft und hat z. B. der Kunstseide ein bedeutendes Anwendungsgebiet ermöglicht. Jedoch für viele Zwecke ist der Glanz des Kunstproduktes störend, z. B. bei Nachahmung der natürlichen Seide, sowie bei der Herstellung von Haaren für Zöpfe, Perücken, von künstlichem Roßhaar usw. Die glänzenden Kunstprodukte müssen nachträglich entglänzt werden, was jedoch nur zum Teil gelingt, z. B. durch Behandlung mit einem nicht trocknenden Oel und indifferenten Pulvern. — Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß man direkt beim Spinnen bzw. Fällen von Spinnlösungen in stark alkalischen Bädern ein mattes, vollkommen glanzloses Produkt von großer Festigkeit und Elastizität erhalten kann, wenn man den alkalischen Fällmitteln gewisse Metalle bezw. deren Oxyde oder deren Salze in geringer Menge zusetzt: In Betracht kommen Schwermetalle, deren Oxyde in Aetzalkalien löslich sind, z. B. Blei oder Zinn. Diese Salze in alkalischer Lösung verursachen das Mattwerden des Spinnproduktes. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn die Gefäße, in welchen sich das alkalische Fällmittel befindet, mit den betreffenden Metallblechen ausgelegt sind. Man kann auch so vorgehen, daß man direkt hinter einem üblichen Fällbad den Faden durch die betreffende alkalische Metallösung bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur durchzieht. Man kann schließlich dasselbe erzielen, wenn man das fertige Spinngut in der kalten oder warmen alkalischen Metallösung nachbehandelt. Es wird z. B. eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung durch Spinndüsen in ein warmes Bad von Kali- oder Natronlauge von 30 bis 40° Bé. gesponnen, welche sich in einem mit Bleiblech ausgelegten Gefäß befindet. Die Fäden werden in üblicher Weise entkupfert und nachbehandelt, und ergeben im gezwirnten oder ungezwirnten Zustande, als Seide oder Haare bzw. Roßhaare, ein mattes, glanzloses, dem Naturprodukt ähnliches Gebilde. Oder die fertigen kupferhaltigen Kunstfäden im Strang werden mit einer Lösung von 0,1 kg Bleihydroxyd in 10 l Kali- oder Natronlage 30° Bé. 10 bis 20 Minuten lang behandelt, mit Wasser abgespült, mit Säure vom Kupfer befreit, gewaschen und getrocknet. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

Britisches Patent Nr. 4064 v. J. 1912 (Französisches Zusatzpatent Nr. 438774/16653). Jaques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges. Gießtrichter für die Herstellung von Zellulosefilms. Die Wände des mit einem verstellbaren Gießschlitz versehenen Trichters sind hohl ausgebildet, so daß durch Hindurchleiten einer Flüssigkeit oder eines Gases die Zellulosemasse auf einer bestimmten Temperatur erhalten werden kann. Um die Masse gleichmäßig zu erwärmen oder abzukühlen, werden die Wände des Behälters in verhältnismäßig geringer Entfernung voneinander parallel angeordnet. H.

Britisches Patent Nr. 8756 v. J. 1912. Georg Luigi Pauer in Wien. Vulkanisiervorrichtung. Ueber einem mit

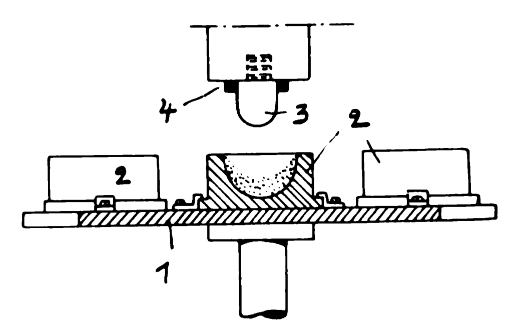


ebener Deckplatte versehenen Dampfkessel sind an einer zentralen Säule mehrere Klemmvorrichtungen unabhängig voneinander drehbar und einstellbar angeordnet, so daß mehrere Gegenstände zwecks Vulkanisierung gleichzeitig an die Kesselfläche gepreßt werden können. Die Säule trägt vorteilhaft einige Halter, auf welche die zu bearbeitenden Gegenstände aufgelegt werden. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 58375. Dr. Jaques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges (Frankreich). Verfahren und Einrichtung zum sichern Ueberführen der unter Verwendung des gewöhnlichen Trichters erzeugten Zellulosestreifen bezw. Zellulosefilms in die Abziehvorrichtung. Vor dem Anfüllen des Trichters mit der flüssigen Zellulosesubstanz wird in den Trichterschlitz ein Gewebestück oder ein gleichartiges Mittel eingesetzt, das auch gleichzeitig in die Organe der Abziehvorrichtung eingreift, so daß die aus dem Trichterschlitz heraustretende Zelluloselösung durch Gerinnen an dem Gewebe haften bleibt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58195. Conrad Beyer in Köln a. Rh. Verfahren zur Erhaltung der Elastizität von Gummiwaren. Die Gummiwaren werden mit einer 3—5prozentigen wässerigen Emulsion von Terpineol oder Terpineol enthaltenden Substanzen, die Tragant, Gummi arabicum, wasserlösliches Oel enthält, behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59270. Kabelfabrik Aktien-Gesellschaft vorm. Otto Bondy in Preßburg. Verfahren zur Herstellung von offenen und halboffenen Preßstücken aus Massen, die durch Erwärmen bildsam werden. Die Preßstücke aus Mischungen körniger oder faseriger Stoffe mit Harzen, Asphalt, Pechen, trocknenden Oelen und ähnlichen Massen, die beim Erwärmen bildsam werden, dienen hauptsächlich elektrotechnischen Zwecken; es können indessen auch verschiedene



Gebrauchsgegenstände hergestellt werden. Die Formung der Masse erfolgt zwischen Patrize und Matrize, von denen gemäß der Erfindung nur die Matrize und die in diese einzufüllende Masse vor Einführung der Patrize erwärmt werden. Dadurch wird erreicht, daß der Preßling an der kalten Patrize haftet und mit dieser aus der Matrize entfernt werden kann, was die Arbeitsweise vereinfacht und beschleunigt. Die hierbei benutzte Vorrichtung besteht aus einem drehbaren Tisch 1, auf dem mehrere Matrizen 2 lösbar befestigt sind. Durch Drehen des Tisches werden diese nacheinander unter eine an dem Stempel einer Presse sitzende Patrize 3 gebracht, so daß die eingefüllte Masse, die ebenso wie die Matrizen erwärmt ist, geformt wird. Beim Herausheben der Patrize wird der an dieser haftende Gegenstand aus der Form entfernt und kann dann mittels des auf der Patrize befindlichen Ringes 4 abgestreift werden. H.

Schweizerisches Patent Nr. 59322 (Zusatz zum Patent Nr. 57993). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Bei der Polymerisation des β-γ-Dimethylbutadiens wird eine für indifferent geltende organische Substanz (Eiweiß, Blutserum, Stärke, Harnstoff usw.) als ein die Polymerisation förderndes Mittel zugesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59323 (Zusatz zum Patent Nr. 57993). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Bei der Polymerisation des Erythrens wird eine für indifferent geltende organische Substanz (Eiweiß, Blutserum, Harnstoff usw.) als die Polymerisation förderndes Mittel zugesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59324 (Zusatz zum Patent Nr. 57994). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Isopren wird der Einwirkung eines Alkali- oder Erdalkalimetalles ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59173. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Man führt die Polymerisation des β-γ-Dimethylerythrens zu dem von Kondakow im Journal für praktische Chemie Bd. 64, S. 109—110 beschriebenen Produkte unter Zusatz des fertigen Produktes aus. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59171. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Butadien-Kautschuk. Butadien wird unter Zusatz von Kautschuk oder einer kautschukartigen Substanz polymerisiert. K.

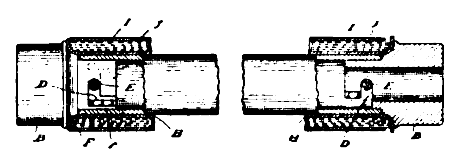
Schweizerisches Patent Nr. 59172. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Das Einwirkungsprodukt von basischen Mitteln auf das Kondakowsche Produkt (Journal f. prakt. Chemie Bd. 64, S. 109—110) wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59170. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. Verfahren, das Klebrigwerden von künstlichem Kautschuk zu verhindern. Der durch Polymerisation eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs erhaltene Kautschukersatz wird mit einer basischen Substanz (Ammoniak) behandelt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 58927. Georges Reynaud. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Man läßt Wasser und eine Chlor enthaltende Substanz (Salzsäure) auf Terpentin, das in nichtvulkanisiertem Kautschuk fein verteilt ist, einwirken. K.

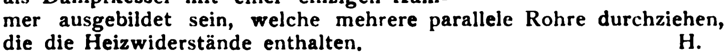
Schweizerisches Patent Nr. 58926. Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteïne Matschappy in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung von Formstücken von aus Kohlehydraten und einem Eiweißstoff zusammengesetzten, plastischen Massen. Man knetet einen Eiweißstoff mit einem Kohlehydrat (Zellulosehydrat oder Stärke mit Alkali gelatiniert) so lange, bis eine zähe Masse entsteht, die nach dem teilweisen Trocknen durch Druck in Formen gebracht und dann völlig getrocknet wird. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1055547. George A. Martin in Toronto (Canada). Formkern zur Herstellung von Kautschukschläuchen. Der zur Herstellung von Schläuchen in kurzen Längen, z. B. Bremsschläuchen, bestimmte Formdorn besteht aus einem rohrförmigen Mittelteil A, an dem zwei Endstücke B auswechselbar, zweckmäßig mittels eines Bajonettverschlusses, befestigt sind. Die Stücke B sind an dem gegen den Mittelteil sich legenden Ende mit Abrundungen versehen, so daß der Schlauch an den Enden entsprechend erweitert wird. Dies ermöglicht das Einführen der Schlauch-



kupplungen ohne Beschädigung der Schlauchwandungen. Bei der Herstellung der Schläuche verwendet man zunächst ein besonderes Mittelstück, das etwas länger ist als der Teil A, weil die innere Kautschukschicht, die Schlauchseele, länger ist als der fertige Schlauch. Dieses Stück wird ebenfalls mittels eines Bajonettverschlusses an dem einen Teil befestigt und sodann die Kautschukschicht aufgebracht. Auf diese Schicht H folgen die Einlagen I und die Außenschicht J, welche etwas kürzer als der ganze Schlauch ist. Nunmehr entfernt man das Mittelstück, schließt den Teil A an und schiebt das zweite Stück B mit seinem rohrförmigen Ansatz in den Teil A hinein. Hierbei wird die vorstehende Kautschukschicht H nach außen entsprechend der Abrundung des Teiles B gestülpt und endlich mit der Schicht J verbunden. Der Schlauch wird sodann eingewickelt und vulkanisiert. H.

Amerikan. Patent Nr. 1057904 (Französisches Patent Nr. 446702). Walter Henry Welch in London (Harvey Frost & Co. Ltd. in London). Elektrische Vulkanisiervorrichtung. An einer Platte B, die ein in Schlangenwindungen geführtes Rohr B^1 enthält, das mit Wasser gefüllt wird, ist eine Platte A befestigt. In dieser sind parallel zu einander Bohrungen vorgesehen, welche mit einer Glimmerschicht A^x ausgekleidet sind, die eine Heizspule A^8 umgibt. Die Platte B trägt an der von der Platte A abgewendeten Seite eine Formmulde für den zu vulkanisierenden Gegenstand, z. B. einen Radreifen. Dieser wird durch bekannte Mittel, etwa eine Kette, angepreßt. Die Heizwirkung der Widerstände wird durch einen von einem Thermostaten beherrschten Schalter geregelt. Die Platte B kann auch als Dampfkessel mit einer einzigen Kammer ausgebildet sein, welche mehrere parallele Rohre durchziehen, die die Heizwiderstände enthalten. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1049626. Carl Wenzelburger in Antwerpen. Verfahren zum Ueberziehen der Innenflächen von zum Aufbewahren von Oel und dergl. bestimmten Gefäßen. Man preßt heiße trockne Luft in die Gefäße und gibt dann heißen Leim hinein, worauf man diese zentrifugiert und nochmals heiße Luft zum Trocknen einführt. K.



Amerikanisches Patent Nr. 1056447. Leonhard Pink in Berlin. Behandlung von Korken. Die Korke werden in eine Zelluloid-Amylazetatlösung oder dergl. getaucht und mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Pergamentbildung behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1057921. Henry Bizzari in New-York. Plastische Masse. Man mischt Zinkweiß, Zeresin, Harz und Gelatine. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1056446. Leonhard Pink in Berlin. Verfahren zum Ueberziehen von Korken mit neutralen, widerstandsfähigen Lagen. Man läßt auf die Korke eine ammoniakalische Kupferoxydlösung von Zellulose und alsdann Schwefelsäure bis zur Pergamentbildung einwirken. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Hanauer Kunstseidenfabrik A.-H., Großauhaim. Schon wieder kommen ungünstige Meldungen über dieses Unternehmen, das in den wenigen Jahren seines Bestehens allen Interessenten, den Aktionären und Gläubigern, überreiche Enttäuschungen gebracht hat; die Gesellschaft muß aus Mangel an Betriebsmitteln ihren Betrieb einstellen und hat bereits über 300 Arbeiter entlassen; beabsichtigt ist die Liquidation.

Die Hanauer Kunstseidefabrik, deren komplizierte Gründungstechnik im Jahre 1910 bereits dem Registerrichter Bedenken wegen der Eintragung ins Handelsregister aufsteigen ließ, hatte ursprünglich ein Kapital von M. 1.78 Mill. A- und M. 0.72 Mill. B-Aktien. Schon 1912 wurde die Zusammenlegung der A-Aktien von 2 zu 1 und die der B-Aktien (der sogen. Patent-Aktien) von 5 zu 1 beschlossen, wodurch ein Buchgewinn von M. 1466000 entstand. Da aber der Hauptfehler der Gründung schon in dem Mangel an Betriebsmitteln lag, so war Ende des vorigen Jahres die Gefahr eines Zusammenbruchs sehr nahe gerückt; es glückte aber damals doch noch ein Moratorium zustande zu bringen. Die Großinteressenten der Gesellschaft stellten nämlich M. 750000 in Form von Vorzugsaktien zur Verfügung; die Gläubiger wurden mit 50% abgefunden. Die neugeschaffenen Mittel waren aber unzureichend, da M. 500000 für Begleichung alter Schulden notwendig, M. 150000 für Beschaffung von Maschinen erforderlich waren und die übrigen M. 100000 nicht ausreichten für die Aufrechterhaltung des Betriebes.

Fragt man nach den Ursachen des unrühmlichen Endes der Gesellschaft, so kann dafür der seinerzeitige Hinweis auf die Verzögerung in der Betriebseröffnung nicht genügen. Die wahren Gründe des Mißerfolges sind in der fehlerhaften finanziellen Struktur und in den fast unbegreiflichen Fehlern der Wahl der leitenden Persönlichkeiten zu suchen. (Frankfurter Zeitung.)

Neue Kunstseidefabrik in Holland. Nach Zeitungsmeldungen wird die Akt.-Ges. Soie artifizielle Belge in Roosendaal in der niederländischen Provinz Brabant eine große Kunstseidefabrik mit mehr als dreitausend Arbeitern errichten.

Die A.-G Mannheimer Kunstseidefabrik hat ihren Betrieb stillgelegt und 300 Arbeiter entlassen.

Helsingfors. In Kotka ist eine Zelluloidfabrik abgebrannt. Der Schaden beträgt über eine Million Mark.

Die Krisis auf dem Kautschukmarkte. Der Plantagenkautschuk ist das Produkt einer der jüngsten Kulturen, die der Welthandel kennt. Bis gegen Ende der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts war der plantagenmäßig angebaute Kautschuk völlig unbekannt. Man war lediglich auf den wild wachsenden Kautschuk angewiesen, der in der Hauptsache aus den Urwäldern Brasiliens stammte. Nachdem aber der Konsum in Kautschuk sich immer mehr ausdehnte, wurde es klar, daß der wild wachsende Kautschuk auf die Dauer zur Deckung des Bedarfes nicht ausreichen würde, und man ging daher in den achtziger Jahren zum systematischen Anbau von Kautschuk in den Plantagen über. Der Plantagenbau hielt sich anfangs in normalen Bahnen, und bis vor wenigen Jahren war der Anteil des Plantagenkautschuks an der Gesamtversorgung nur relativ gering. Angeregt durch die immer größere Verwendung von Kautschuk und die lohnenden Gummipreise auf dem Weltmarkt, ging man alsdann zu einer ständigen Vermehrung der Kautschukplantagen über, und heute sind ungefähr eine halbe Million Hektar mit Plantagenkautschuk bepflanzt. Sein Anteil an der Weltversorgung betrug 1912 bereits 25 pCt. Namentlich in Südasien hat die Plantagenwirtschaft eine außerordentliche Ausdehnung erfahren, und sie hat zum großen Teil dazu beigetragen, daß die Preise für Kautschuk, wie wir später sehen werden, in der letzten Zeit so außerordentlich zurückgegangen sind. Im Jahre 1906 betrug die Anbaufläche in ganz Südasien 80000 Acres. 1911 stellte sich die Anbaufläche in Ceylon allein bereits auf 200000 Acres. Wenn man bedenkt, daß die Fläche in ganz Südasien jetzt 1230000 Acres beträgt, so wird man ermessen können, in welch rapidem Tempo sich dort die Anpflanzung von Kautschuk vermehrt hat. Hand in Hand mit der Ausdehnung der Anbaufläche ging natürlich die Steigerung der Kautschukproduktion in Südasien. Allein Ceylon erhöhte seine Erzeugung in der Zeit von 1905 bis 1912 von 50 auf 700 To. Die starke Ausdehnung der Produktion in Südasien und auch in anderen Ländern hat eine außerordentliche Vermehrung der gesamten Weltproduktion hervorgerufen. 1880 betrug die gesamte Kautschukproduktion der Welt erst 25000 To., 1898 war bereits eine Verdoppelung eingetreten, nämlich auf 50000 To. Wie sich seit 1902 Produktion und Konsum gestaltet haben, zeigen nachstehende Zahlen:

	Produktion	Verbrauch
1902 . . .	55603 To.	55276 To.
1909 . . .	76553 „	76026 „
1911 . . .	93669 „	99564 „
1912 . . .	101500 „ *)	99000 „

Man sieht hieraus, daß bis zum Jahre 1911 Konsum und Produktion ungefähr in gleichem Maße gewachsen sind, dank der Ausdehnung, die in Deutschland die Elektrizitätsindustrie, das Automobilwesen, die Luftschiffahrt und die anderen Kautschuk verbrauchenden Industrien erfahren haben. Schon im Jahre 1912 ist aber die Produktion größer gewesen als der Konsum. Die Ausdehnung des Verbrauchs war zeitweise ganz außergewöhnlich groß. Namentlich, nachdem während der Krisis des Jahres 1907 der Verbrauch von Kautschuk in Nordamerika künstlich etwas zurückgehalten worden war, trat in den Jahren 1908 und 1909 eine anormale Kauflust für Kautschuk auf dem Weltmarkte hervor. Die Folge davon war eine Hausse auf dem Kautschukmarkte, die den Preis für Parakautschuk gegenüber dem früheren Stand zeitweilig vervierfachte. Die Krisis des Jahres 1907 hatte nämlich die Notierung für Parakautschuk auf 7 M. herabgedrückt. Im Jahre 1908 trat eine Erhöhung auf 11 M. ein, 1909 war ein Niveau von 19 M. und 1910 ein solches von 28 M. erreicht! Dieser Preisstand war aber bis zu einem gewissen Grade unnatürlich. Er beruhte auf einer sehr grossen Outsiderspekulation und konnte sich nur kurze Zeit behaupten.

Die anormale Preissteigerung in den Jahren 1900 und 1910 hatte nun für die Kautschukproduktion neben anderen unerfreulichen Wirkungen die ganz besonders verhängnisvolle Folge gehabt, daß namentlich an der Londoner Börse ein Gründungsfieber für Kautschukplantagen hervorgerufen wurde, wie es lange nicht mehr zu beobachten gewesen war. Allein im Jahre 1910 wurden in London mehr als 260 Gesellschaften mit einem Kapital von ungefähr 900 Millionen Mark gegründet. Die Spekulation in Kautschukaktien war dadurch noch besonders gefördert worden, daß bei den hohen Kautschukpreisen eine Reihe von älteren Gesellschaften in den Malaienstaaten 2—300 pCt. Dividende ausschüttete. Der Rückschlag konnte nicht ausbleiben.

Die unsinnige Ausdehnung der Kautschukplantagen, die dazu geführt hat, daß bereits jetzt auf diesem Gebiete ca. 1500 Millionen Mark englisches Kapital investiert sind, hat bewirkt, daß die Kautschukpreise von Jahr zu Jahr abbröckelten: 1911 war ein Stand von 12 M., 1912 ein solcher von 10 M. erreicht, und gegenwärtig beträgt die Notierung für Parakautschuk — nur 8,50 M. Der jetzige Preis ist also von der Notierung, die während der Krisis des Jahres 1907 bestand, nur noch wenig entfernt, und in Fachkreisen rechnet man allgemein damit, daß in ganz kurzer Zeit der Kautschukpreis noch unter den des Krisenjahres 1907 sinken wird. Denn man darf nicht vergessen, daß die Mehrzahl der Plantagen, die im Jahre 1910 gepflanzt wurden, noch gar nicht zapfreif ist und daß das Produkt dieser Pflanzungen erst in den nächsten Jahren auf dem Weltmarkt erscheinen wird. Alsdann werden dem Markte so ungeheure Mengen von Kautschuk zur Verfügung stehen, daß sie der Konsum nicht aufnehmen kann. Es ist zwar schwer, genau zahlenmäßig anzugeben, wie stark in den nächsten Jahren die Kautschukproduktion sich vermehren wird. So viel scheint aber festzustehen, daß sie in wenigen Jahren mehr als doppelt so viel wie im Jahre 1909 betragen wird. Fachkreise haben berechnet, daß, günstige wirtschaftliche Verhältnisse vorausgesetzt, bei einem niedrigen Preise der Konsum an Kautschuk im Jahre 1916 auf ungefähr 107000 To. erhöht werden kann. In dieser Zeit dürfte aber die Produktion an Kautschuk vielleicht auf 170000 bis 180000 To. gestiegen sein. Was mit dieser Produktion geschehen soll, weiß man einstweilen noch nicht, man rechnet nur damit, daß durch das Herankommen der riesigen Mengen Plantagenkautschuk ein solcher Preisdruck ausgeübt wird, daß eine ganze Reihe von Kautschukproduktionsländern ausgeschaltet werden muß. Hierdurch erklärt sich auch die Krisis, in der sich seit einigen Monaten der gesamte Kautschukmarkt der Welt befindet. Die Käufer bekunden eine Zurückhaltung, die sich angesichts der statistischen Lage des Kautschukmarktes sehr leicht erklärt. Man nimmt in Kreisen der Verbraucher an, daß mit jedem Monat, den man wartet, ein niedrigerer Preis eintritt, und je länger man die Deckung des Bedarfs hinausschiebt, um so billiger glaubt man ankommen zu können.

Besonders scharf macht sich die Entwertung des Kautschuks in den Ländern bemerkbar, die mit konkurrenzunfähigen Produkten zu rechnen haben. Denn die in dem südasiatischen Inselgebiet angelegten Plantagen haben so niedrige Erzeugungskosten, daß sie, wie behauptet wird, bei einem Preise von ca. 2 M. pro Kilogramm immer noch mit Gewinn arbeiten können. Demgegenüber stellen sich die Produktionskosten in anderen Ländern wesentlich höher, und das gilt namentlich, abgesehen von den Plantagen in Ostafrika, von dem wild wachsenden Kautschuk in Brasilien und am Kongo. Bra-

*) darunter 74000 To. Wildkautschuk.



silien exportiert jährlich für ungefähr 400 Mill. Fr. Kautschuk. Infolge des Preisrückganges ist dieser Export jetzt fast auf die Hälfte des Wertes herabgesunken, und wenn ein weiterer Preisrückgang für Kautschuk eintritt, so können in vielen Gegenden Brasiliens die Produktionskosten nicht mehr gedeckt werden. Die Zapfkosten in den Urwäldern Südamerikas sind, namentlich wenn man die gewaltigen Unkosten, die der Transport verursacht, berücksichtigt, teilweise erheblich höher als der Weltmarktpreis, und diese Gegenden müssen aus der Produktion alsdann vollständig ausscheiden. Um den Verlust durch den Preisrückgang etwas auszugleichen, hat Brasilien nun im Jahre 1912 seine Förderung etwas verstärkt, es produzierte nämlich:

1909	37 480 To.	1911	36 500 To.
1910	36 750 To.	1912	42 280 To.

Durch diese vermehrte Produktion ist aber der allgemeine Entwertungsprozeß nur noch verschärft worden. Aehnlich liegen die Verhältnisse auch in Belgisch-Kongo, wo sich teilweise die Zapfkosten gleichfalls viel höher stellen, als auf den Plantagen.

Angesichts der jetzigen Krisis hat man vielfach nach Mitteln und Wegen gesucht, um die äußerst ungünstige Situation zu verbessern. So hat beispielsweise Brasilien eine Ermäßigung des Ausfuhrzolles vorgenommen, in der Kongokolonie sind die Zölle teilweise abgeschafft, teilweise stark reduziert worden. Außerdem hat man eine beträchtliche Ermäßigung der Frachten vorgenommen. Diese kleinen Mittel dürfen indes nicht viel helfen, und auch der neue Plan, ein internationales Kautschuksyndikat mit einem Kapital von 50 Mill. Fr. zur „Valorisierung" des Kautschuks zu bilden, verspricht wenig Erfolg, da ein längeres Aufstapeln des Kautschuks mit Rücksicht auf die Qualitätsverschlechterung nicht möglich ist. Eine gewisse Verbesserung der Lage kann nur dadurch herbeigeführt werden, daß man den Verbrauch von Kautschuk nach Möglichkeit zu steigern sucht und hierzu dürften die niedrigen Preise das ihrige beitragen. Die Konsumvermehrung kann aber wahrscheinlich einen vollen Ausgleich nicht schaffen, denn es erscheint mehr als fraglich, ob man den Konsum in gleichem Maße wird steigern können, wie man 1910 die Produktion leichtsinnigerweise vermehrt hat.

(Berliner Tageblatt.)

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. (Fortsetzung.)

Frankreich.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Frankreich:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	6830	5880	5942	4869
		Wert	684	588	594	487
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	20742	21061	15423	13515
		Wert	1348	1265	721	676
386	Künstliche Balsame	Dz.	43	49	47	74
		Wert	17	25	24	37
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	907	659	776	801
		Wert	1088	857	1164	1282
394b	—: gefärbt	Dz.	94	66	22	6
		Wert	131	99	38	11
414	Kunstwolle	Dz.	280	479	301	641
		Wert	25	43	26	45
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	71	82	98	91
		Wert	20	21	22	22
505b	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, andere als grobe	Dz.	53	71	68	103
		Wert	11	15	12	19
521c	Nicht grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	85	95	95	125
		Wert	38	44	43	56
523	Künstliche Blumen	Dz.	94	104	115	116
		Wert	705	780	863	348
601b	Nachahmungen von Elfenbein in Platten od. Stücken	Dz.	133	20	12	45
		Wert	87	13	8	29
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	24	20	15	19
		Wert	82	68	53	68
603b	Nachahmungen von Schildpatt in Platten oder Stücken	Dz.	1888	1235	1009	657
		Wert	1133	441	506	394
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	152	136	131	115
		Wert	608	408	393	345
605b	Nachahmungen von Perlmutter in Platten oder Stücken	Dz.	29	[illegible]	9	2
		Wert	20	23	6	2
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	1585	1331	1136	1234
		Wert	674	566	511	555
640	Waren aus Zellhorn oder ähnlichen Formerstoffen, anderweit nicht genannt	Dz.	365	498	460	400
		Wert	5630	5688	460	400
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	3730	1524	1463	412
		Wert	75	30	26	7

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Frankreich:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	83	38	1835	1168
		Wert	23	16	552	527
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	536	394	497	1084
		Wert	345	274	179	434
362	Künstliche Düngemittel: Superphosphate	Dz.	53885	79844	56060	62121
		Wert	308	459	336	398
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	274	81	162	132
		Wert	30	5	8	7
386	Künstliche Balsame	Dz.	64	55	38	26
		Wert	33	15	10	7
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	55	10	6	—
		Wert	62	22	8	—
414	Kunstwolle	Dz.	2923	3663	3663	3170
		Wert	302	364	364	222
504a	Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt usw., Packfilz, ungefärbt	Dz.	23	41	37	17
		Wert	5	10	8	3
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	764	797	510	409
		Wert	198	193	109	90
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	72	88	87	100
		Wert	18	26	18	21
505b	—: andere als grobe	Dz.	18	6	3	10
		Wert	7	2	1	3
506	Gewebe, mit Zellhorn usw. überstrichen	Dz.	43	44	36	114
		Wert	14	12	15	42
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum usw., in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	1305	817	792	780
		Wert	85	50	42	39
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	1674	1196	325	208
		Wert	123	80	26	11
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	5762	5940	5903	4721
		Wert	527	528	427	340
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum	Dz.	409	184	148	138
		Wert	42	24	12	13
521b	Gummiwäsche	Dz.	622	491	538	418
		Wert	560	397	331	334
523	Künstliche Blumen	Dz.	159	504	829	655
		Wert	261	647	983	826
554	Künstliches Leder	Dz.	52	47	72	15
		Wert	20	22	7	1
601	Elfenbeinplatten od. -stücke, Nachahmungen davon	Dz.	3	14	16	10
		Wert	12	31	37	23
602	Waren aus Elfenbein, Nachahmungen davon	Dz.	3	—	3	2
		Wert	14	—	11	7
603	Schildpattplatten od. -stücke, Nachahmungen davon	Dz.	11	11	12	11
		Wert	47	9	10	9
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	3	1	1	—
		Wert	23	3	3	—
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	2008	2542	1318	1504
		Wert	779	1080	593	677
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	956	619	627	505
		Wert	1425	463	502	404
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	373707	364031	304169	300668
		Wert	7645	7634	6090	6314

Großbritannien.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Großbritannien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	1443	1245	1414	911
		Wert	145	125	141	91
99	Kampfer	Dz.	177	615	696	1034
		Wert	65	215	237	455
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	870	645	658	181
		Wert	57	39	33	9
386	Künstliche Balsame	Dz.	72	90	74	67
		Wert	29	45	37	44
394a	Künstliche Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	238	467	492	141
		Wert	286	607	738	226
394b	—: gefärbt	Dz.	40	9	3	2
		Wert	56	14	5	4
414	Kunstwolle	Dz.	8738	7952	7703	8408
		Wert	787	716	655	588
504a	Wachstuch: grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressg. (Packtuch)	Dz.	61	41	34	28
		Wert	9	6	5	4
504b	—: anderes; grobes mit glatter Oberfläche, bedruckt. Ledertuch	Dz.	1842	2592	2030	1565
		Wert	443	597	407	314

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	711	583	429	407
		Wert	96	77	43	47
505b	—: andere als grobe	Dz.	171	174	160	186
		Wert	36	37	29	33
506	Gewebe mit Zellhorn überstrichen	Dz.	37	39	43	18
		Wert	15	17	18	7
508a	Fussbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	264	404	250	121
		Wert	16	23	13	6
508b	—: einfarbig bedruckt	Dz.	107	468	347	290
		Wert	7	29	20	17
521b	Gummiwäsche	Dz.	21	19	14	1
		Wert	16	14	11	1
523	Künstliche Blumen	Dz.	10	5	5	4
		Wert	75	38	38	12
601b	Nachahmungen von Elfenbein in Platten od. Stücken	Dz.	626	514	575	398
		Wert	407	334	374	259
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	19	16	14	17
		Wert	65	55	50	60
603b	Nachahmungen von Schildpatt in Platten od. Stücken	Dz.	465	402	383	371
		Wert	279	241	230	223
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	8	4	7	8
		Wert	32	12	21	24
605b	Nachahmungen von Perlmutter in Platten oder Stücken	Dz.	18	23	23	16
		Wert	13	16	16	11
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke	Dz.	1373	1199	1367	1075
		Wert	584	510	615	484
639b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe	Dz.	132	109	126	63
		Wert	73	60	72	36
640	Waren aus Zellhorn oder ähnlichen Formerstoffen, anderweit nicht genannt	Dz.	1140	840	685	591
		Wert	11400	1022	685	591
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	3161	2748	239	36
		Wert	57	49	4	1
521c	Nicht grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	103	166	120	217
		Wert	32	40	40	98
523	Künstliche Blumen	Dz.	2970	2374	2407	1846
		Wert	3525	2660	3150	2804
601	Elfenbeinplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	6	8	12	8
		Wert	25	18	28	18
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	14	12	12	17
		Wert	65	43	44	62
603	Schildpattplatten od. -stücke, Nachahmungen davon	Dz.	10	4	7	4
		Wert	37	3	5	3
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	16	6	8	4
		Wert	89	18	24	12
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	2117	2093	2493	1337
		Wert	737	890	1122	602
639b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe	Dz.	1063	486	402	786
		Wert	444	242	211	413
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweit nicht genannt	Dz.	3261	3599	2601	2845
		Wert	2880	2698	2081	2276
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	290138	316037	308912	258385
		Wert	4542	5015	6184	5426

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Großbritannien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	136	22	287	57
		Wert	11	3	28	4
99	Kampfer	Dz.	161	116	365	709
		Wert	53	38	110	323
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	5608	3647	2195	2155
		Wert	2475	1968	790	2062
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	971	254	173	397
		Wert	180	15	9	20
386	Künstliche Balsame	Dz.	445	230	316	622
		Wert	203	63	85	168
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	380	459	255	82
		Wert	421	609	352	131
394b	—: gefärbt	Dz.	5	6	9	7
		Wert	8	12	15	13
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	Dz.	12	1	9	24
		Wert	8	0	17	43
414	Kunstwolle	Dz.	1369	2325	1955	2571
		Wert	101	219	166	180
504b	Wachstuch, mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	166	127	73	79
		Wert	53	34	16	17
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	82	150	165	160
		Wert	23	34	33	34
505b	—: andere als grobe	Dz.	50	13	10	21
		Wert	18	3	3	6
506	Gewebe, mit Zellhorn usw. überstrichen	Dz.	23	29	23	95
		Wert	12	11	9	35
508a	Fussbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	2466	3777	2649	1669
		Wert	168	220	133	83
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	27	52	43	411
		Wert	2	5	2	23
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	8998	8212	9662	7577
		Wert	837	665	700	546
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen	Dz.	194	408	359	227
		Wert	21	34	28	22
521a	Grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	750	611	445	582
		Wert	102	81	97	204
621b	Gummiwäsche	Dz.	1256	800	1130	547
		Wert	869	374	695	438

Niederlande.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus den Niederlanden:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	563	254	234	186
		Wert	37	15	12	9
386	Künstliche Balsame	Dz.	146	112	119	124
		Wert	59	56	60	62
414	Kunstwolle	Dz.	215	23	76	33
		Wert	19	2	6	2
640	Waren aus Zellhorn und ähnlichen Formerstoffen, anderweit nicht genannt	Dz.	11	5	4	7
		Wert	110	5	4	7
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	2427	2265	2691	2866
		Wert	44	41	48	52

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach den Niederlanden:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	65	89	79	71
		Wert	25	29	24	32
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	804	818	357	460
		Wert	362	336	129	184
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	369	121	139	250
		Wert	38	7	7	12
386	Künstliche Balsame	Dz.	191	46	76	239
		Wert	28	12	21	65
394a b	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt	Dz.	16	24	4	9
		Wert	38	24	6	14
414	Kunstwolle	Dz.	10355	11990	10636	10143
		Wert	992	1340	942	710
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressg. (Packtuch)	Dz.	396	267	279	163
		Wert	63	41	59	28
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	541	577	541	503
		Wert	112	116	115	111
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	1066	1011	1115	715
		Wert	203	212	224	150
505b	—: andere als grobe	Dz.	131	137	102	43
		Wert	35	34	26	11
508a	Fussbodenbelag aus Linoleum od. ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	3438	3496	2115	1895
		Wert	229	174	107	95
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	3434	5344	3012	2592
		Wert	232	351	180	143
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	7612	10269	10213	10578
		Wert	622	704	739	762
510	Tapeten, Linkrusta aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen	Dz.	491	287	324	338
		Wert	39	30	25	23
521a	Grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	75	103	89	51
		Wert	19	24	19	18
521b	Gummiwäsche	Dz.	76	263	143	7
		Wert	59	115	88	6
521c	Nicht grobe Wachstuch etc. -Waren	Dz.	85	117	59	111
		Wert	28	25	20	50
523	Künstliche Blumen	Dz.	367	276	252	192
		Wert	450	339	289	292
554	Künstliches Leder	Dz.	88	139	151	117
		Wert	15	19	16	9

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
639a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	45	98	55	133
		Wert	12	42	25	60
639b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	31	28	17	10
		Wert	12	14	9	5
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	991	937	681	580
		Wert	711	702	545	464
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	68011	60989	49629	40255
		Wert	1274	1168	994	845

Portugal.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Portugal:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
90	Kampfer	Dz.	44	56	60	56
		Wert	18	21	18	26
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	147	128	103	77
		Wert	69	62	37	31
394a	Kunstseide, ungeswirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	8	13	4	6
		Wert	8	26	6	10
394b	—: gefärbt	Dz.	9	18	29	26
		Wert	14	30	49	47
414	Kunstwolle	Dz.	1459	1356	1244	221
		Wert	169	150	122	16
509	Fussbodenbelag aus Linoleum od. ähnlichen Stoffen, in der Masse mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	187	236	195	165
		Wert	16	19	14	12
521b	Gummiwäsche	Dz.	12	16	16	8
		Wert	10	13	10	6
521c	Nicht grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	23	33	9	9
		Wert	12	8	3	4
523	Künstliche Blumen	Dz.	7	3	5	3
		Wert	23	9	9	9
639a	Zellhorn, Galalith: rohe Stücke, Blätter, Blöcke etc.	Dz.	58	46	32	21
		Wert	24	20	14	9
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweit nicht genannt	Dz.	62	68	64	73
		Wert	57	51	51	58
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	6794	6567	2241	3390
		Wert	152	145	45	71

(Fortsetzung folgt.)

Amtliche Zolltarifauskünfte und -Entscheidungen in Deutschland. (Fortsetzung.)

Tarifnummer 652. Mit Metallfolie überzogene Dachpappe. Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner. Dachpappe aus einem Gemisch von tierischen und pflanzlichen Gespinstfasern verschiedener Art (Abfällen) hergestellt, von etwa 1,7 Millimeter Dicke, vollständig mit einer schwarzen, asphaltartigen Masse getränkt und mit einem Blattmetall, zusammengesetzt aus Blei und Zinn, überzogen. Der metallische Ueberzug ist, wie aus den Riefen hervorgeht, nachträglich, durch Walzen auf die Pappe aufgebracht worden. Wegen des metallischen Ueberzuges ist die Ware nicht mehr als einfache Asphalt- oder Teerpappe anzusehen, sondern den lackierten oder bronzierten, mit Metallstaub oder dergleichen überzogenen Pappen gleichzustellen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pappen" Ziffer 4. Verwendungszweck: Dacheindeckung. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummern 263, 264 und 912. Kalanite und Waren daraus. Nach einer von einem Handelschemiker in Hamburg vorgenommenen chemischen Untersuchung besteht der Kalanite genannte Stoff, der als Ersatz für Hartkautschuk und Vulkanfieber dienen soll, aus: 24,2 Prozent ätherlöslichen, verseifbaren Stoffen, 2,6 Prozent ätherlöslichen unverseifbaren Stoffen, 2,3 Prozent benzollöslichen, asphaltartigen Stoffen, 26,0 Prozent höheroxydierten und verbrannten organischen Stoffen, 44,9 Prozent Mineralstoffen. Der verseifbare Teil ist von harzartiger, der unverseifbare von tranartiger Beschaffenheit. Die Mineralstoffe bestehen im wesentlichen aus Tonerdesilikat und Eisen. Das Gemenge ist ein Formerstoff, der nach seiner Zusammensetzung und nach der Brennprobe sich als Silesith darstellt. Der Formerstoff soll in runden und vierkantigen Stäben von etwa 50 cm Länge und 18 cm Durchmesser oder in Platten und Blöcken von ähnlichen Abmessungen eingehen. Er ist als Silesith nach der Tarifnummer 263 mit 10 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Silesith". Die vorgelegte, aus dem beschriebenen Formerstoff hergestellte Warenprobe hat zylindrische Form, ist mit abschraubbarem, durchlochtem Deckel versehen, etwa 13 cm lang bei einem Durchmesser von 5 cm und 265 Gramm schwer. Sie stellt einen Kabelverschluß dar, der als elektrotechnisches Erzeugnis nach der Tarifnummer 912 mit 60 Mk., vertragsmäßig 40 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen ist. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Elektrotechnische Erzeugnisse" Ziffer 6. Waren aus Kalanite, die sich nicht als elektrotechnische Erzeugnisse kennzeichnen, und solche, die nur als Bestandteile der unter den Ziffern 1 bis 5 des gleichnamigen Stichworts aufgeführten Gegenstände anzusehen sind, sind als Silesithwaren nach der Tarifnummer 264 mit 36 Mk für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Silesithwaren" und Stichwort „Elektrotechnische Erzeugnisse". Allgemeine Anmerkung 2 Absatz 2. Herstellungsland ist England. Durch ein Gutachten der Kaiserl. Technischen Prüfungsstelle ist bestätigt worden, daß die vorgelegte Warenprobe als Kabelverschluß anzusehen, mithin als Bestandteil einer elektrischen Vorrichtung zur Kraftübertragung nach der Tarifnummer 912 zu behandeln ist.

Tarifnummer 343. Ironsides Gear Shield (Eisenseitenbekleidungsschutz). Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Die Probe ist eine dickflüssige, schwarze, nach Holzteer riechende Masse. Nach der chemischen Untersuchung enthält sie 8,1 Prozent Mineralstoffe. Bei der fraktionierten Destillation gingen über: bis 120° C. 6 Prozent Wasser und wenig Oel, von 150° C. bis 260° C. 14 Prozent Oel, von 330° C. bis 345° C. 38 Prozent Oel; Rückstand im Kolben (nicht ganz hart): 42 Prozent. Die Mineralstoffe bestehen der Hauptsache nach aus Ton und enthalten 2 Prozent Chlorblei. Die Destillate haben die Eigenschaft von Holzteerdestillaten. Die sprungweisen Wärmesteigerungen bei der fraktionierten Destillation lassen schließen, daß dem Tone mittlere Fraktionen entzogen sind, und daß der Rückstand mit den Zwischenfraktionen aufgenommen oder verdünnt ist. In dünner Schicht auf Glas aufgetragen, trocknet der Anstrich nicht hart an, sondern bleibt (nach 24 Stunden) etwas weich und schmierig. Der gleiche Auftrag zeigt indes, im Trockenschrank einem Wärmegrad von 85° C. ausgesetzt, einen glatten, gleichmäßigen Ueberzug von harter, fast spröder Beschaffenheit. Der nach der erstmaligen Destillation verbliebene Rückstand ist als künstlicher Asphalt anzusehen. Der übergegangene Teil bleibt, auch wenn ihm durch Zwischendestillation Stoffe, wahrscheinlich Kreosot, entzogen sind, Holzteeröl. Es liegt mithin, wenn beide Teile wieder miteinander vermischt werden, eine Lösung von Asphalt in Holzteeröl vor. Die mineralischen Stoffe, die zweifellos erst nach beendigter Destillation zur Erhöhung der Festigkeit zugesetzt sind, kommen, weil zollfrei, für die Tarifierung nicht in Betracht. Die Probe ist demnach als Asphaltlack zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asphaltlack". Verwendungszweck: Wagen- und Kettenschmieren. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 504. Isolierstoffe. Zollsatz 50 Mk. für einen Doppelzentner. Die Warenproben sind leichte mit Firnis überzogene und leicht durchscheinende gefärbte oder ungefärbte Seidengewebe, die sich als Wachstaft darstellen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Wachstaft". Verwendungszweck: Isolierstoffe für elektrische Anlagen. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 670. Waren aus Bakelite und Halbstoff. Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware stellt sich dar als eine Büchse von runder Form mit losem, durch Aufdrücken zu befestigendem Deckel. Sie besteht nach der chemischen Untersuchung aus etwa 40 Prozent Bakelite, einem künstlichen Harze und aus Holzmehl, das bereits teilweise in Zellulose übergeführt und daher als Halbstoff zu bezeichnen ist. Somit liegt eine gepreßte Hartpapierware vor, Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Technische Notizen.

Fabrikation künstlicher Perlen mittels irisierender Gelatineschichten. Das Fehlen des regelmäßigen Irisierens oder „Wassers" bei den künstlichen Perlen lenkte die Aufmerksamkeit auf die Beobachtung St. Leducs, daß beim Eindiffundieren von Tropfen einer Mischung von Alkaliphosphaten und Aetznatron sich regelmäßig wechselnde trübe und klare konzentrische Ringe bilden, mit prächtigen Beugungsspektren. Die Untersuchungen Quinckes und Liesegangs haben die Lösung des Problems bedeutend gefördert. Für den technischen Effekt kommen nur die Diffusionsmethoden mit Trikalium- oder Trinatriumphosphat in Betracht. Der für die Irisation der feuchten Präparate günstige Aetzalkalizusatz zerstört die Irisation durch Ausscheidung feinster Tröpfchen und ist daher zu verwerfen. Die verschiedenen von Liesegang angegebenen Verfahren beruhen darauf, daß man in die mit Gelatinelösung und Gelatinegallerte behandelten Perlen die Phosphatlösung eindiffundieren läßt.

R. E. Liesegang, Kolloid-Ztschr. XII, Heft 4.)

Künstliche Schwämme aus Papier. Papierbrei wird mit Zinkchlorid behandelt. Der entstehenden viskosen Masse wird Kochsalz zugefügt, sie wird mit Alkohol gewaschen und dann mit einer mit zahlreichen stacheligen Spitzen versehenen Presse behandelt. Der erhaltene schwammartige Block ist in Wasser unlöslich und unveränderlich, dabei weich, angenehm und sauber.

(Scientific American, Nr. 3.)

Verwendung von Kollodiumwolle in der Lederindustrie. Von S. Pianko in Leitmeritz und M. Knaster in Wloclawek sind in Deutschland einige Patente genommen worden, welche technisch von Bedeutung sind und daher nachstehend mitgeteilt werden sollen.

1. Herstellung eines dem Narbenleder gleichenden Kunstproduktes aus Spaltleder (D. R.-P. 225762 vom 20. Dez. 1907).



In der Lederindustrie ist es üblich, das Leder in einen wertvolleren Oberspalt, sogenannten Narbenspalt, und in den weniger wertvollen Fleischpalt zu zerlegen.

Dieser Fleischspalt findet nur für minderwertige Verarbeitungen Verwendung. Nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift 848357 hat man schon versucht, dieses minderwertige Spaltleder in höherwertiges umzuwandeln. Dieses Verfahren bezweckt aber die Herstellung eines Lackleders in der Weise, daß das Spaltleder nach Art der Lacklederfabrikation mit einer Mehrzahl von Schichten überzogen wird (S. 1, Spalte 1, Zeile 14, Patentanspruch 1 und die übrigen Ansprüche), wobei die zur Erzeugung dieser Schichten dienenden Mischungen so gewählt werden, daß eine innere, niemals vollständig trockene Schicht gebildet wird (S. 1, Zeile 28), während die darüber liegenden Schichten nach außen hin allmählich trockner und dünner werden (S. 1, Spalte 1, Zeile 35, 36, 39 ff.).

Demnach ist in der amerikanischen Patentschrift 848357 die Herstellung eines Leders beschrieben, dessen Elastizität und Weichheit dadurch erzielt wird, daß auf einer inneren, nie trocknenden und dickflüssigen Schicht eine Lage allmählich dünnerer und härterer Schichten aufgetragen werden. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, daß die Mischung zwischen Nitrozellulose und nicht trocknenden Oelen derart gewählt wird, daß die inneren Schichten mehr Oel als die äußeren erhalten, so daß z. B. die letzte Deckschicht ohne Oelzusatz nur aus Nitrozellulose hergestellt wird (S 1, Spalte 2, Zeile 84, 85, 89 ff.).

Nach diesem Verfahren wird wohl ein lacklederartiges Produkt erhalten welches aber eine Narbenpressung nicht gestattet, und zwar deshalb, weil die innere, niemals trocknende und deshalb elastische, dickflüssige Schicht nach erfolgtem Pressen wieder in die ursprüngliche Lage zurückkehrt und sich ausdehnt, so daß die Pressung verschwindet.

Demgegenüber besteht die vorliegende Erfindung darin, Mittelspaltschichten nicht mit mehreren, sondern nur mit einer einzigen Schicht derart zu überziehen, daß das Mittelspaltleder durch diese einmalige Bearbeitung zur Herstellung dauernd haltbarer Narbenpressungen geeignet gemacht wird. Nach der vorliegenden Erfindung wird also nur mit einer einzigen Schicht gearbeitet; die Herstellung oder Verwendung weicher Zwischenschichten wird vermieden, so daß auf das Leder nur eine einzige homogene Schicht aufgetragen wird, deren Zusammensetzung derart gewählt ist, daß sie bei der Nachbehandlung in der Narbenpresse jede gewünschte Pressung annehmen kann, ja sogar geeignet ist, sich genau wie Naturoberleder krispeln zu lassen.

Durch Zusatz geeigneter Farben (Mineral-, Anilinfarben usw.) kann der Lederoberfläche jede gewünschte Färbung erteilt werden, und das so hergestellte Leder ist auch ohne schützenden Lacküberzug wasser- und wetterbeständig, färbt nicht ab und ist nicht abreibbar.

Das Verfahren besteht in folgendem:

Rizinusöl wird bei normaler Zimmertemperatur mit einem Farbstoff von der gerade für das Leder gewünschten Färbung vermengt und die Mischung so lange umgerührt, bis die Masse eine gleichmäßige, salbenartige Beschaffenheit angenommen hat. Dieser Masse wird nun unter fortwährendem Rühren Zelluloid in gelöstem flüssigen Zustande ganz allmählich zugesetzt und die Mischung so lange gerührt, bis eine homogene, etwa breiartige Masse entstanden ist. Bei dieser Mischung kommen auf 1 bis 2 Teile Rizinusöl etwa 9 Teile Zelluloid. Als Farbstoffe zur Herstellung der gewünschten Färbung können sowohl Mineral- als auch Anilinfarben verwendet werden. Die Masse kann nach Bedarf durch Zusatz von Amylazetat oder Azeton verdünnt werden.

Die in der beschriebenen Weise gewonnene Mischung wird nun in geeigneter Weise, z. B. mit einer Bürste, auf das Spaltleder aufgetragen und verrieben, ohne daß das Leder irgendeiner anderweitigen Vorbehandlung als dem gewöhnlichen Gerbprozeß unterworfen wird.

Um dem Leder das Aussehen der echten Narbenseite des Oberleders zu verleihen, wird dasselbe mittels bekannter Narbmaschinen nachbehandelt.

Die Lösungsmittel, welche dem fertigen Leder einen unangenehmen Geruch verleihen, werden dadurch entfernt, daß man das fertige Produkt einer Nachtrocknung in einer besonderen Trockenkammer bei etwa 40° C. unterwirft.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines dem Narbenleder gleichenden Kunstproduktes als Spaltleder, dadurch gekennzeichnet, daß Spaltleder ohne Zuhilfenahme einer Zwischenschicht mit einer in geeigneter Weise gefärbten breiartigen Mischung aus Rizinusöl und einer erforderlichenfalls verdünnten Zelluloidlösung überzogen wird, worauf das so behandelte Leder in an sich bekannter Weise genarbt und bei etwa 40° C. getrocknet wird.

II. Herstellung eines dem Oberleder gleichenden Leders aus Mittelspaltleder (D. R.-P. 227400 vom 23. Febr. 1908).

Nach dem Verfahren des Hauptpatents wird Spaltleder auf nur einer Seite mit einer Mischung aus gefärbter Zelluloidlösung und einem nicht trocknenden Oel, z. B. Rizinusöl, behandelt, worauf das Leder genarbt und getrocknet werden kann.

Das vorliegende Verfahren bezweckt vor allem, das Leder nicht bloß auf einer Seite, sondern beiderseits mit diesem Gemisch zu behandeln.

Man kann ferner durch Weglassung des Farbzusatzes das Leder auch in Naturfarbe herstellen.

Weiter kann man auch von der Narbung des Leders absehen, und man erhält dann ein glattes, oberlederartiges Produkt. In diesem Falle wird zwar auch eine Pressung ausgeführt, aber mit ungravierten Platten.

Wendet man niedrige Temperaturen beim Pressen an, so entsteht eine Mattpressung des Leders, wenn man höhere Temperaturen anwendet, eine Glanzpressung. Sowohl Matt- als Glanzpressung können auf einer oder beiden Seiten des Leders erzielt werden.

Es wurde ferner gefunden, daß die Mischung von Rizinusöl und Zelluloidlösung dazu dienen kann, Löcher, die in dem natürlichen Leder vorkommen, nach Aufsetzen eines Lederflickens ohne Anwendung anderer Klebmittel auszubessern, wobei die schadhafte Stelle vollkommen unsichtbar wird.

Alle diese Verfahren haben die Verwendung von Mittelspaltlederschichten zur Voraussetzung.

An Stelle der in dem Patent 225262 beschriebenen Zelluloidlösung können andere Nitrozelluloselösungen in Mischung mit Rizinusöl oder anderen nicht trocknenden Oelen verwendet werden. Den Mischungen werden, wenn man farbiges Leder haben will, Anilin-, Pflanzen-, Mineral-, Metall- oder Bronzefarben zugesetzt.

Der industrielle Wert der Erfindung tritt besonders in der Galanterielederindustrie zutage. Es werden z. B. heute Portemonnaies, Brieftaschen und dergl. vielfach aus dünnen Oberlederschichten hergestellt, welche mit ihren rohen Seiten gegeneinandergeklebt werden, um zu beiden Seiten der Brieftasche und dgl. ein schönes Aussehen und eine farbige, egale Ober- und Unterfläche zu erzielen. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß man zwei Oberlederschichten verwenden muß, die sich mit der Zeit voneinander loslösen. Dagegen besteht hier der Vorteil darin, daß ein einheitlicher Lederkörper aus der zweiten, dritten oder vierten Spaltschicht, welcher zu beiden Seiten als Oberleder verarbeitet ist, zur Herstellung von Galanterie- und Luxuswaren verwendet werden kann. Die aus solchem Leder erzeugten Gegenstände sind von besserer Beschaffenheit, dauerhafter und billiger als jene.

Die nach vorliegendem Verfahren behandelten Leder bedürfen keiner Nachbehandlung durch Glanzappretur, Lacküberzüge, Einfettung oder dergl., und sind zudem wasserwiderstandsfähig, können also, ohne Schaden zu erleiden, abgewaschen werden.

Patent-Ansprüche:

1. Weitere Ausbildung des durch Patent 225262 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines dem Oberleder gleichenden Leders aus Mittelspaltleder, dadurch gekennzeichnet, daß ein beiderseits gefärbtes narbiges Leder oder ein beiderseits gefärbtes Matt- bezw. Glanzleder, oder ein auf einer oder auf beiden Seiten ungefärbtes narbiges Leder oder Matt- bezw. Glanzleder hergestellt wird.

2. Die Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf Leder, dessen schadhafte Stellen mit Lederflicken versehen sind.

3. Der Ersatz der im Patent 225262 genannten Zelluloidlösung durch andere Nitrozellulose enthaltende Mischungen oder Lösungen.

III. Herstellung eines dem Oberleder gleichenden Leders aus Spaltlederstücken (D. R.-P. 227401 vom 3. März 1908).

Bei der Spaltlederfabrikation entstehen Abfälle, welche nur für geringwertige Zwecke benutzt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß diese Spaltlederabfälle zur Herstellung eines Ersatzes für Oberleder Verwendung finden können, indem man sie nach der Gerbung in an sich bekannter Weise zu Ledertafeln zusammensetzt und diese Tafeln mit der im Patente 225262 angegebenen Mischung aus einer Zelluloidlösung und Rizinusöl, die unter Umständen Farbzusätze, z. B. Anilin-, Pflanzen-, Mineral- oder Metallfarben (Bronzen) enthält, überzieht und dann eventuell durch Walzen gehen läßt.

Die Tafeln werden dann getrocknet und je nach Bedarf mit oder ohne Muster versehen, ohne daß eine Nachbehandlung mit Glanzappretur, Lacküberzügen, Fettstoffen oder dergl. erforderlich wäre.

Dieses Leder läßt sich z. B. auf Handschuhe verarbeiten und ohne Schädigung mit Wasser abwaschen.

Patent-Anspruch:

Ausführungsform des durch Patent 225262 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß eine aus gegerbten Spaltlederstücken in an sich bekannter Weise zusammengesetzte Ledertafel in der im Hauptpatente beschriebenen Weise mit einer Mischung aus Zelluloid und Rizinusöl mit etwaigen Farbzusätzen überzogen wird, zum Zweck, aus Lederstücken ein dem Oberleder im Aussehen gleichartiges Leder herzustellen.

Zur Frage der mechanischen Kautschukprüfung. Von Dr. W. Esch, Hamburg. (Mitteilung aus dem Laboratorium Dr. Louis Allen, Hamburg, Kautschuk-Abteil.) Ich stoße wiederholt auf die Tatsache, daß Fabrikanten von Gummiwaren sich ungemein kostspielige Apparate zur mechanischen Kautschukprüfung beschaffen, diese Apparate auch ausgiebig benutzen, aber sehr oft durch die rein mechanische Prüfung sehr irregeführt werden. Ditmar[1]) hat erst kürzlich mit

[1]) „Der Kautschuk“, Berlin, Jul. Springer, Seite 134—139.



Recht darauf hingewiesen, daß nur solche mechanische Kautschukprüfungen Wert besitzen, bei denen Alter und Vorbehandlung der Probestücke gleich sind. Je größer die Unterschiede im Alter und in der Vorbehandlung der Probestücke sind, desto weniger realen Vergleichswert besitzen die daran ausgeführten mechanischen Erprobungen. Ditmar wendet sich gegen die Ueberschätzung der mechanischen Prüfungen, wie sie einige Versuchsämter betreiben. Ich möchte von der Erörterung dieser Frage vorläufig absehen. Ich gedenke über dieses Thema und über das analoge Thema betreffend chemische Prüfungen der Versuchsämter mich erst später zu äußern. Ditmar spricht sich mit Recht dahin aus, daß in erster Linie der Fabrikant von Gummiwaren in der Lage ist, aus eigenen Vergleichsmustern auf Grund eigener mechanischer Prüfungen Nutzen zu ziehen. Zweck meiner heutigen Ausführungen ist, auf einen bisher allgemein gemachten Kardinalfehler aufmerksam zu machen, den Fehler der Vernachlässigung des Unterschiedes des spezifischen Gewichtes bei den Probestücken. Fassen wir zunächst die Kugel-Abnutzungsprobe nach Martens-Schopper ins Auge. Nehmen wir den Durchmesser der Kugeln vor dem Versuch mit 27 mm an und lassen die Kugeln soweit abnutzen, bis der Durchmesser nur noch 25 mm beträgt, so sind 2125 mm^3 von den Kugeln abgenutzt. Ist das spezifische Gewicht der Kugelmasse nur gerade 1000, so sind 2125 Gramm abgenutzt. Ist das spezifische Gewicht aber bespielsweise 1400, so sind schon 2975 Gramm abgenutzt. Bei einem spezifischen Gewicht von 2000 beträgt die Abnutzung 4250 Gramm. Es empfiehlt sich also, nicht die Gewichtsabnahme gleich großer Kugeln zu vergleichen, sondern das abgenutzte Volumen zu ermitteln. Diese Ermittlung ist sehr einfach, denn man braucht nur die gefundene Gewichtsabnahme der Kugeln durch ihr spezifisches Gewicht zu dividieren. Dies gilt für jede beliebige Form der Abnutzungsprobestücke. Nehmen wir beispielsweise für die Abschleifung in Smirgelpulver nach Clayton, Beadle und Stevens einen durchlochten Zylinder, der anfangs 27 mm Durchmesser, nach dem Versuch jedoch nur noch 25 mm Durchmesser hat und 20 mm hoch ist, so ergeben sich bei einem spezifischen Gewicht von 1000 nur 16338 Gramm Abnutzung, bei 1400 spezifischem Gewicht schon 2288 Gramm und bei 2000 spezifischem Gewicht 3,2676 Gramm Abnutzung. Nun sind in Gummiwerken ganz besonders beliebt Abnutzungsproben an Velo- und Auto-Reifendecken. Diese Decken bestehen stets aus mehreren Schichten, namentlich die großen Formate von Auto-Dekken. Hier ist natürlich nicht das Durchschnittsgewicht einschließlich sämtlicher Gewebe-Einlagen, sondern das separate spezifische Gewicht der eigentlichen Lauffläche maßgebend. Bei Benutzung gleicher Reifenformen für die Teststücke ist das Anfangsvolumen leicht gleich zu erhalten. Man montiert dann die Probestücke in Nachahmung der praktischen Gebrauchsverhältnisse in genau gleicher Weise auf die Laufmaschine, ermittelt nach dem Versuch den Gewichtsverlust und dividiert ihn durch das spezifische Gewicht der Laufflächen. So erhält man das abgenutzte Volumen. Bei allen Abnutzungsversuchen hat man natürlich ganz besonders darauf zu achten, daß das Anfangsvolumen der zu vergleichenden Proben gleich ist. Je geringer die Anfangsoberfläche ist, umso weniger Angriffsfläche ist dem abzunutzenden Mittel dargeboten. Die Resultate auf der Martens-Schopper-Maschine werden bei längerer Ausdehnung des Versuchs immer kleiner. Das ist auch ganz natürlich. Wenn eine Probe sich nun zu Anfang rasch abnutzt, so bekommt sie eben rasch eine kleinere Angriffsfläche und nutzt darum in gleichen Zeitintervallen entsprechend weniger ab. Bei den Abnutzungsproben nach Martens-Schopper und nach Clayton, Beadle und Stevens ist es also ratsam, die Unterschiede in der Angriffsoberfläche durch möglichste Abkürzung des Versuchs möglichst gering zu machen. Bei den Fabrik-Versuchen auf Laufmaschinen für Reifendecken liegen die Verhältnisse günstiger, weil sich zwar infolge der Abnutzung der Durchmesser der Reifen verkleinert, aber dafür die auf das Abnutzungsrad drückende Lauffläche bei fortschreiteneer Abnutzung breiter wird. Diese Verbreiterung ist so beträchtlich, daß eine fortschreitende Vergrößerung der Angriffsfläche und damit eine sich steigernde Abnutzung eintritt, genau entsprechend den Verhältnissen in der Praxis. Je länger man also den Test aus der Laufmaschine für Reifendecken ausdehnt, umso deutlicher werden die Unterschiede ungleichwertiger Probestücke zu Tage treten. Sehr merkliche Unterschiede ergeben sich bei Abnutzungsversuchen, wenn ein Probestück eine glattere Oberfläche besitzt als ein anderes. Wenn man beispielsweise das sogenannte Normalstück für den Vergleich in einer besonderen Form herstellt und möglichst noch durch Einpudern mit Magnesia alba an Stelle von Talkum eine vorzüglich glatte und widerstandsfähige Oberfläche erzeugt, während man das mit dem Normalstück zu vergleichende Stück zum Beispiel durch Ausbohren und Abschleifen in die vergleichbare Form bringt, so ist das Normalstück von vorneherein günstiger gegen Angriff gestellt.. Es kommt noch hinzu, daß bekanntlich die Wärmeübertragung von Kautschukmischungen klein ist, aber obendrein je nach der Mischung noch wechseln kann. Wenn auch die Vulkanisationszeiten gleich waren, so kann der Vulkanisationseffekt bei einem ausgebohrten und abgeschliffenen Probestück recht merklich von dem Vulkanisationseffekt bei einem in einer Form geheizten Normalstück verschieden sein. Ganz besonders betonen möchte ich, daß die Güte einer Gummiware durchaus nicht ohne weiteres der Abnutzungsziffer umgekehrt proportional ist. Gerade dieser Grundirrtum scheint aber noch recht fest bei Behörden und größeren Submissionsvergebern vorherrschend zu sein. Um dieses der Schriftleitung dieser Zeitschrift recht klar zu demonstrieren, überreiche ich ihr zwei Muster, bei denen die Mischungen gleichen Kautschuk-, Schwefel- und Mineralienprozentsatz hatten, auch gleich lange unter der gleichen Presse in Eisenrahmen vulkanisiert waren Beiläufig erwähnt enthält die fast schwarze, harte Probe mit dem ausgesprochenen brandigen Geruch überheizten und zu hoch vulkanisierten Gummis 40% Magnesia alba, die hellgraue, tadellos elastische Probe mit noch deutlich erkennbarem Geruch des Massai-Niggers-Kautschuks statt dessen 40% Akronit. Diese helle Probe ist noch ein wenig untervulkanisert geblieben, da der betreffende Gummiwarenfabrikant sich nur streng an eine erhaltene Vorschrift zwecks Demonstration in einer Patentanmeldungssache zu halten hatte. Nun zeigt die schwarze brandige Probe sowohl eine viel höhere Zerreißziffer wie auch eine viel geringere Abnutzungsziffer im Vergleich mit der weichen Probe. Die fraglichen Mischungen sind nicht sehr abweichend von gebräuchlichen Feuerwehr-Vollgummi-Reifenmischungen. Trotz der geringeren Reiß- und größeren Abnutz-Ziffern ist die helle weiche und elastische Probe von größerer Güte, sie ist für die geforderte Bufferwirkung geeigneter und ist gerade infolge ihrer nicht übertriebenen Vulkanisation Jahrelang haltbar, während die schwarze steife Mischung schon an dem brandigen Geruch erkennen läßt, daß sie sehr bald „hinüber" sein wird. Beide Proben sind gleich alt. Beiläufig sei erwähnt, daß die fast schwarze Färbung der Probe mit kohlensaurer Magnesia eine natürliche Begleiterscheinung bei Mischungen mit großen Prozentgehalten dieses voluminösen und ausreckenden Füllstoffs ist. Viele Fabrikanten von Gummiwaren scheinen nicht einmal zu wissen, daß die kohlensaure Magnesia bei Vulkanisationstemperaturen 5—6% Wasser und Kohlensäure verliert. Die Beliebtheit der kohlensauren Magnesia ist nicht gerechtfertigt.

Die Wirkung der Oxalsäure auf die Zellulose. Von J. F. Briggs. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, 66642 u. 6736, 1912.) Eine Anzahl gebleichter Leinenstoffe waren durch Zufall mit einer Lösung von Oxalsäure beschüttet worden; sie hatten dann lange Zeit im Lager gelegen und als sie herausgenommen wurden, konnte festgestellt werden, daß sie unter der Wirkung der Säure stark gelitten hatten. Es machte sich eine Zone bemerkbar, die vollständig in den Zustand bröcklicher Hydrozellulose verwandelt worden war, jedoch war die Schädigung nicht nur in horizontaler, sondern auch in vertikaler Richtung fortgeschritten und so hatten mehrere Schichten des Stoffes je nach der Entfernung vom Herde verschieden stark gelitten. Die oberen Stoffschichten reduzierten Fehlingsche Lösung und gaben mit Methylorange stark saure Reaktion; im wässrigen Extrakt konnte Oxalsäure nachgewiesen werden. Demnach ist die Schlußfolgerung aus diesen Beobachtungen sehr einfach: Gleich den Mineralsäuren ist die Oxalsäure fähig, selbst bei gewöhnlicher Temperatur Zellulose stark anzugreifen und Hydrozellulose zu liefern, wenn sie nur damit genügend lange Zeit in Berührung ist. Alles dieses würde aber nur von allgemeinem Interesse sein, wenn nicht der eine der Stoffe ganz besondere Eigentümlichkeiten gezeigt hätte. Dem äußeren Anschein nach erschien er den anderen Stoffen ganz gleich; die Zerstörung der Faser war eine vollkommene und die mit der Oxalsäure in Berührung gewesenen Teile reagierten mit Methylorange. Im wässrigen Extrakt des Stoffes konnte jedoch keine Säure nachgewiesen werden; er reagierte neutral und enthielt kein Oxalat, obgleich die Zellulose mit Methylorange saure Reaktion gezeigt hatte. Die Zellulose war also in einen sauer reagierenden, unlöslichen Körper verwandelt worden, dessen Eigenschaften darauf hindeuteten, daß ein Zelluloseester einer zweibasischen Säure vorlag. Diese Vermutungen wurden durch Versuche nachgeprüft. Die angegriffenen Teile wurden mit einer einprozentigen Sodalösung gekocht; dabei färbte sich die Flüssigkeit infolge der Zersetzung der Hydrozellulose gelb und die Prüfung der Lösung ergab reichliche Oxalatmengen. Knecht (7. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie 1907) hatte gehofft, bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Zellulose in Gegenwart von Dextrin bei gewöhnlicher Temperatur einen Oxalsäureester zu erhalten; er konnte aber nur einen Ameisensäureester nachweisen und schloß daraus, daß sich die Oxalsäure auf der Faser unter Bildung von Ameisensäure zersetzte. Bei den Knechtschen Versuchen war der Stoff nicht angegriffen worden. Es erschien nun interessant, nachzuforschen, unter welchen Bedingungen ein Oxalsäureester erzeugt werden konnte. Dieses Ziel konnte dann auch durch Anwendung gemäßigter Temperaturen schneller erreicht werden. Baumwolle wurde mit einer Oxalsäurelösung gesättigt, ausgedrückt und an der Luft getrocknet; darauf wurde sie in trockenem Zustande mehrere Stunden bei wechselnden Temperaturen auf dem Dampfbade erhitzt. Die angewendeten Bedingungen sind gleich denjenigen, die Girard für die Herstellung der Hydrozellulose mit Schwefelsäure vorgeschrieben hat.

Versuch I. Drei Stücke Stoff werden in eine fünfprozentige Lösung von kristallisierter Oxalsäure getaucht, zusammen ausgedrückt und an der Luft getrocknet. Die Gewichte in trockener Luft wurden notiert und ein Stück zum Zwecke der Bestimmung der Oxalsäuremenge im Stoffe bei Gegenwart von Phenolphthaleïn titriert. Der Feuchtigkeitsgrad wurde aus der Differenz berechnet.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
	g	g	g
Trockene Zellulose	4.871	4.659	4.595
Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2 K_2O$ . .	0.233 (best.)	0.229 (ber.)	0.229 (ber.)
Feuchtigkeitsgrad	0.371	0.355	0.350
Gesamtgewicht in trockener Luft	5.475	5.243	5.174

Stoffprobe 2 wurde dann 30 Stunden lang bei einer Temperatur von 45—50° erhitzt. Stoffprobe 3 wurde zur Kontrolle bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Die beiden Stücke wurden dann mit 100 ccm Wasser behandelt und 25 ccm des Extraktes zur Titration verwendet

	Nr. 2	Nr. 3
	g	g
$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ für 100 ccm	0.156	0.211

Differenz = der in der Hitze gebundenen Oxalsäure = 0.055 g.

Diese beiden Proben (2 u. 3) wurden dann zugleich in eine verdünnte Lösung von Natriumazetat getaucht und sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen, wobei das Waschwasser zwölf Mal erneuert wurde. Nach dem Trocknen wurden die Stoffe bei niedriger Temperatur verascht und die Alkalalität der Asche bestimmt:

	Nr. 2	Nr. 3
Alkalität der Asche: 1/10 norm. ccm	5	1.2

Differenz 3.8 ccm = gebundenem Natrium in Probe 2.

Demnach gebundene Oxalsäure ($Na = C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) 0.048 g = 1 Proz. der Zellulose.

Versuch II. Zwei Stoffproben wurden in eine einprozentige Lösung von Oxalsäure getaucht, ausgedrückt und an der Luft getrocknet. Probe I wurde bei 45—50° C. 36 Stunden lang erhitzt. Die während der Erhitzungsdauer verschwundene Oxalsäure wurde in der oben angegebenen Weise berechnet.

	Nr. 1	Nr. 2
	g	g
Trockene Zellulose	7.694	7.564
$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ in 100 ccm Extrakt	0.421	0.627
urspr. vorhandene $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (berechnet)	0.637	0.638

Differenz = der beim Erhitzen verschwundenen Oxalsäure = 0.206.

Die beiden Stoffproben wurden auch dieses Mal zusammen gewaschen, jedoch wurde die Ueberführung der Säure in das Natriumsalz unterlassen. Der erhitzte Stoff zeigte eine schwache Neigung zur Hydrolyse des Esters beim Waschen, die durch dreimalige Behandlung mit 93proz. Alkohol gemildert wurde.

Die Stoffe wurden an der Luft getrocknet und dann in Gegenwart eines großen Ueberschusses Wasser sowie Phenolphtaleïn titriert.

	Nr. 1	Nr. 2
Für die Titration notwendige Zahl der ccm von 1/10 n. Alkali:	14.3	0.1

Differenz $\times$ 2 = gebundene Oxalsäure, demnach $14.3 \times 2 \times 0.0063$ g $= 0.018\ C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ entsprechend 2.3% der Zellulose.

Die jetzt neutrale Probe des erhitzten Stoffes wurde sorgfältig gewaschen und auf dem Wasserbade mit dem Fünffachen seines Gewichts einer einprozentigen Sodalösung eine Stunde lang erwärmt. Die im Extrakt vorhandene Oxalsäure wurde mittels Chlorkalzium gefällt, das Oxalat filtriert, wieder gelöst und dann in Gegenwart von Essigsäure wieder gefällt.

Gefundenes CaO = 0.055 g = 0.123 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ = 1.6% der Zellulose.

Vergleicht man diesen Wert mit dem durch Titration ermittelten, so konstatiert man einen Verlust, der entweder durch die Hydrolyse oder durch eine unvollständige Verseifung verursacht worden sein kann.

Versuch III. 9.603 g trockener Stoff wurden wie bei Versuch II mit einer zehnprozentigen Lösung von Oxalsäure getränkt, ausgedrückt, getrocknet und 24 Stunden bei 95° C. erhitzt. Das Gewicht der bei der Erhitzung verschwundenen Oxalsäure betrug 0.554 g. Die Probe wurde mit Natriumazetat behandelt und sorgfältig gewaschen. Nach zweistündiger Verseifung mit einprozentiger Sodalösung wurde dann die Oxalsäure gravimetrisch bestimmt.

Gefundene CaO = 0.160 g = 0.360 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ = 3.7% der Zellulose.

Versuch IV. Um das Maximum von Oxalsäure auf der Faser zu fixieren, wurden dann 20 g kristallisierte Oxalsäure mit 5 ccm Wasser zusammengebracht und in einer Schale mit einer Flamme geschmolzen. Die Fasern wurden dann in die Säureschmelze eingelegt. Sie erhärteten und überzogen sich mit geschmolzener Säure. Nun wurden sie 4 Tage lang auf 95° erhitzt. Nach dieser Zeit war der harte Ueberzug vollständig verschwunden. Die Fasern wurden gräulich und sehr zart. Sie wurden mit Natriumazetat behandelt und sorgfältig gewaschen. Die gebundene Oxalsäure wurde wie vorher durch Verseifung bestimmt:

Gewicht des Hydrozellulose-Natriumoxalat 3.473 g.

Gefundener CaO = 0.099 g = 0.223 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ = 6.4% Oxalsäure.

Diese Versuche zeigen, daß sich Oxalsäure bei mäßiger, trockener Erhitzung mit Zellulose in kleinen Mengen verbindet unter gleichzeitiger Bildung von Hydrozellulose. Dieser Oxalsäureester der Zellulose zeigt während des Waschens schwache Neigung zur Hydrolyse, während das Natriumsalz diese Behandlung gut verträgt. Die Bildung eines Ameisensäureesters erscheint unter den angegebenen Bedingungen unwahrscheinlich. Unter den Versuchsbedingungen III (höhere Temperatur) ist es möglich, daß sich ein Teil der Oxalsäure in Ameisensäure zersetzt hat, die sich aber verflüchtigte. Die Bildung eines Sublimats bei Versuch IV zeigt, daß die Oxalsäure flüchtig ist. Sehr schwierig würde es sein, eine kleine Menge Ameisensäureester der Zellulose in Gegenwart von Hydrozellulose und Oxalsäure zu ermitteln. Diese Seite der Frage wurde aber auf indirektem Wege studiert, indem Ameisensäure direkt auf der Faser gebildet wurde. Der Baumwollstoff wurde mit einer 30proz. Lösung von Oxalsäure in Glyzerin getränkt, ausgedrückt, getrocknet und 24 Stunden auf 90° erhitzt. Am Ende dieser Zeit war die Säure verschwunden. Der Stoff war wenig angegriffen und reduzierte Fehlingsche Lösung nicht in merklicher Weise, während ein Formiat der Zellulose infolge seines Formylrestes stark reduzierend wirken müßte.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

22h. C. 23158. Verfahren zur Herstellung von Lacken mit selbstständiger Deckkraft aus Azetylzellulose. — Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. — 7. IV. 13.

28b. I. 14894. Lackledertrockenofen. — Georg Jäger, Worms a. Rh. — 25. VII. 12.

29b. E. 18037. Herstellung von haltbaren Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen. — Theodor Eck, Lodz, Rußl. — 3. V. 12.

39b. B. 69443. Verfahren zur Darstellung von kautschukartigen Substanzen; Zus. z. Anm. B. 68692. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6. XI. 12.

23b. M. 47663. Verfahren zur Gewinnung von Ceresin (Ozokerit), Paraffin und anderen fetten Kohlenwasserstoffen aus Mineralölrückständen und Goudrons. — Jan Mys Az, Bussum, Holl. — 24. IV. 12.

39a. K. 47289. Verfahren und Maschine zur Gewinnung von Gummi aus gummihaltigen Rinden und anderen Pflanzenteilen. — Fritz Kempter, Stuttgart. — 8. III. 11.

39b. F. 36008. Verfahren zur Darstellung eines dem Hartgummi ähnlichen Produkts; Zus. z. Anm. F. 35519. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln und Elberfeld. — 20. II. 13.

12o. B. 67731. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 11. VI. 12.

22h. C. 23487. Verfahren zur Herstellung von Lacken mit selbstständiger Deckkraft aus Azetylzellulose; Zus. z. Anm. C. 23158. — Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. —

39b. B. 66581. Verfahren zur Herstellung einer auf Ersatzstoffe für Hartkautschuk verarbeitbaren Masse. — Robert Bollig, Stuttgart. — 7. III. 12.

39b. B. 66630. Verfahren zur Herstellung einer als Hartgummiersatz brauchbaren Masse. — Robert Bollig, Stuttgart. — 11. III. 12.

39b. S. 34159. Verfahren, Zelluloid für Stoffe, welche im Wasser gelöst oder suspendiert sind, insbesondere für Lösungen von Farbstoffen und Gerbmitteln, aufnahmefähig zu machen. — Karl Späth, Berlin-Steglitz. 1. VII. 11.

Erteilungen:

22h. 263656. Verfahren zur Herstellung fester elastischer Oxydationsprodukte aus Leinöl oder anderen trocknenden fetten Oelen. — Dr. Sigurd Mitscherlich und Dr. Otto Sprenger, Bremen. — 20. X. 09.

28b. 263659. Vorrichtung zum Mustern und Walzen von Leder, bei der die als Riemen ausgebildete und mit ihren Enden nachgiebig angeordnete Werkstückauflage durch die von einem Wagen getragene Walze bei ihrem Hin- und Hergange gegen ein ebenes Druckwiderlager gepreßt wird. — Ottilie Voß, Neumünster i. H. — 23. V. 12.

Gebrauchsmuster.

39a. 563158. Heizzüge für Vulkanisier-, Trocken-, Lackier- u. dgl. Oefen. — Berliner Trocken- und Lackierofen-Fabrik Gustav Hoffmann, Berlin. — 26. VI. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. September 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | **3. Jahrgang Nr. 18**

Ueber die Löslichkeit der Nitrozellulosen in Aethylalkohol.

Von Dr. H. Schwarz-Zürich.

Seit langer Zeit schon gilt der Stickstoffgehalt einer Nitrozellulose für ihr wichtigstes Merkmal; man hielt ihn für ausreichend, um eine bestimmte Nitrozellulose zu charakterisieren. Je tiefer man aber in die Chemie dieser merkwürdigen Verbindungen eindringt, um so mehr zeigt es sich, daß der Maßstab, mit dem wir jene feineren Differenzierungen, die sich besonders häufig dem Nitrozellulose-Industriellen bemerkbar machen, in exakter Weise zum Ausdruck bringen möchten, noch nicht gefunden ist. Der Maßstab des N-gehalts erweist sich als viel zu grob und deshalb hat auch die Wissenschaft jenen Schwierigkeiten noch nicht beizukommen vermocht; die Industrie leidet gelegentlich darunter. Ich habe deshalb vor einigen Monaten in der „Kolloidzeitschrift" (1913, Heft 1) darauf aufmerksam zu machen gesucht, daß vielleicht die „Viskosität" berufen sein könnte, diese Lücke auszufüllen. Es war mir daran gelegen, die Diskussion darüber in Fluß zu bringen, noch mehr aber meine Berufsgenossen zu systematischen Untersuchungen und eingehenden Betrachtungen anzuregen. — Unter einem gleichen Gesichtspunkt erlaube ich mir diesmal die Frage nach der Alkohollöslichkeit der Nitrozellulose aufzurollen.

Es ist eigentlich recht wunderlich, wie wenig darüber in der Literatur zu finden ist. Ueber die Löslichkeit der Nitrozellulose in Alkohol wissen wir beinahe nichts, indem das Meiste, was in der Literatur vorhanden, sich auf die Löslichkeit der Nitrozellulosen in einem Gemisch von Aether und Alkohol bezieht. Kürzer und besser läßt sich wohl der Stand unseres Wissens in dieser Frage nicht zusammenfassen, als es Schwalbe getan hat, dessen Worte hier wiedergegeben zu werden verdienen:

„Das wichtigste Lösungsmittel für Nitrozellulosen ist ein Aetheralkoholgemisch. Verminderung des Alkohols erschwert aber die Löslichkeit weit mehr als die Verminderung der Aethermenge. Der Alkohol ist also der wichtigere Teil des Lösungsgemischs. Doch kann man nicht das Gemisch durch Alkohol ersetzen. Zwar lösen sich die Nitrozellulosen teilweise in absolutem Alkohol, aber es existieren Nitrozellulosen, z. B. eine in Alkohol völlig lösliche Dekanitrozellulose, die in absolutem Alkohol nur zu 1.3 pCt löslich ist."

Daß in der Fabrikation des Zelluloids der Alkohol zum Trocknen der Nitrozellulose in Vorschlag und zur Anwendung gekommen ist, verdankt er dem Umstande, daß man ihn als Nichtlösungsmittel zu betrachten gewohnt war. Dieser Glaube hat manche unliebsamen Erscheinungen im Betriebe übersehen lassen, die sicher schon früher öffentlich zur Sprache gekommen wären, wenn nicht eben jene ganz allgemein gewordenen, enormen Preissteigerungen des Alkohols seiner Verwendung so starken Abbruch getan hätten. Bekannt ist ja, wie schwer es dem Zelluloidfabrikanten in Frankreich gemacht wird, das Trocknungsverfahren der Nitrozellulose mit Alkohol anzuwenden; auch in Deutschland hat das neue Branntweinsteuergesetz der Verwendung von Alkohol fast unüberwindliche Schranken gesetzt; neuerdings auch in Japan, wo innerhalb von kaum zwei Jahren die Alkoholpreise aus noch anderen Gründen um über 100 pCt. gestiegen sind. — Da nun die Frage von der Alkohollöslichkeit der Nitrozellulosen vom technischen Standpunkt aus von Bedeutung erschien, so habe ich mir die Aufgabe gestellt, alles, was mir darüber bekannt geworden ist, zusammenzustellen und mit dem, was ich in eigener Betriebsarbeit erfahren habe, zu vergleichen und beides einer kritischen Prüfung zu unterziehen, soweit das mir eben möglich war.

Systematische Untersuchungen über die Löslichkeit der Nitrozellulosen in Alkohol fehlen noch ganz. Man ist in der Literatur auf kurze Bemerkungen angewiesen, die rein zufälliger Natur und überdies recht spärlich sind. Die ersten Bemerkungen in dieser Richtung stammen wohl von Abel, dem Altmeister der Sprengstoffindustrie. Bei einer Vergleichung von Schießbaumwollen verschiedener Herkunft in der Sprengstoffabrik von Waltham-Abbey fand er heraus, daß ein ganz kleiner Teil davon in Alkohol löslich war. In seinen „Untersuchungen über Schießbaumwolle" [1]) bemerkt er darüber folgendes:

„In konzentriertem Zustande ist diese alkoholische Lösung von hellgelber Farbe. Beim Eindampfen hinterließ sie einen gelben, amorphen Rückstand, der in Am-

[1]) Herausgegeben von Dr. B. Pleus. Verlag von Friedländer & Sohn, Berlin, 1907, p. 31 und p. 61.

moniak und Soda fast ganz löslich ist. Die neutrale Lösung liefert mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge. Beim Erhitzen der Substanz mit Kalilauge wird Ammoniak entwickelt. Beim allmählichen Erhitzen auf Platin oder Löschpapier schmolz die Substanz meistens und brannte dann schnell ab."

Zusammenfassend berichtet er, daß bei der Herstellung von Nitrozellulosen in fabrikatorischem Maßstab nach dem Verfahren von Lenk immer eine kleine, mit der Qualität der Baumwolle wechselnde Menge von Substanzen erhalten wird, die in Alkohol löslich sind. Sie betragen etwas weniger als 1 pCt., haben Säureeigenschaften und bestehen der Hauptsache nach, wenn nicht ganz, aus Produkten der Einwirkung von Salpetersäure auf harzartige oder andere Körper, welche die Baumwollfaser in sich einschließt. — Es darf nicht vergessen werden, daß Abel es bei seinen Untersuchungen nur mit den höher nitrierten Schießbaumwollen zu tun hatte und daß ihm deshalb die Vorstellung des Alkohols, unter Umständen auch als Lösungsmittel für Nitrozellulosen zu wirken, recht fern liegen mußte. Offenbar sah er im Alkohol ein vortreffliches Mittel, um die bei der Nitrierung entstehenden, fremden Beimengungen auszuscheiden und allenfalls näher zu charakterisieren; und es darf wohl angenommen werden, daß ihm damals die Rolle des Alkohols als eines Lösungsmittels für Nitrozellulosen nicht wenig überrascht haben würde.

Vielleicht war Eder einer der ersten, der die Existenz alkohollöslicher Nitrozellulosen wahrnahm. Nach ihm sind „Tetranitrozellulosen" in absolutem Alkohol unlöslich, während „Di- und Trinitrozellulosen" sich in Alkohol lösen. Eine Trennung ist ihm aber nicht gelungen. Nach Lunge und Weintraub[1]) sind diese alkohollöslichen Stoffe in Aether unlöslich und liefern zwischen 163 und 180 cc. NO. Sie werden erhalten, wenn man Zellulose mit geringen Mengen von konzentrierter Schwefelsäure verreibt und dann eine Nitriersäure (3:1) hinzufügt.

Seither ist in der chemischen Literatur gar oft noch die Rede aufgetaucht von alkohollöslichen Nitrozellulosen, so daß C. Piest in seinem Buch über „Die Zellulose" 1910 den Stand dieser Frage dahin resumieren konnte, daß bei gleicher Menge an unnitrierter Zellulose und bei gleichem Stickstoffgehalt die Nitrozellulose bald in Aetheralkohol und in Alkohol unlöslich, oder in Aetheralkohol löslich, dagegen in Alkohol unlöslich, und bald in Aetheralkohol und Alkohol löslich sein kann.[2]) Wenn wir also beabsichtigen wollten, Alkohollöslichkeit und Nitrierungsstufe miteinander in Beziehung zu bringen, so ließe sich — so wie die Dinge heute stehen, nur sagen, daß die höchsten Glieder der Nitrozellulosenreihe, die Schießbaumwollen in reinem Zustande allem Anscheine nach in Alkohol unlöslich sind, daß aber bei den übrigen Gliedern, den Kollodiumnitrozellulosen in dieser Hinsicht die denkbar größte Mannigfaltigkeit herrscht.

I. Alkohollöslichkeit und Reinheit der Nitrozellulose.

Während nun manche Forscher geneigt sind, den Grad der Alkohollöslichkeit einer Nitrozellulose als ein Kriterium für die chemische Reinheit eines Nitrozellulosetypus anzusehen, so hegen andere Forscher wieder ganz die gegenteilige Ansicht. C. Piest erhielt z. B. einmal mit einer Nitrosäure von 18—20 pCt. Wasser eine Nitrozellulose von 11,11 pCt. N, die in Alkohol völlig löslich war. Er spricht sie als Tetranitrozellulose an und sieht in ihrer Löslichkeit in Alkohol ein Anzeichen dafür, daß man es mit einem einheitlichen Körper zu tun hat.[3])

C. Worden[1]) setzt die Unlöslichkeit aller Nitrozellulosen stillschweigend voraus, wenn er sagt, daß bei großer Alkohollöslichkeit einer Nitrozellulose immer entweder die Reinheit des Alkohols oder die Reinheit der erhaltenenen Nitrozellulose in Zweifel zu ziehen sei. Er behauptet sogar, daß eine genauere Untersuchung immer und in allen Fällen, wo eine hohe Löslichkeit in absolutem Alkohol oder absolutem Aether konstatiert worden, imstande gewesen sei, zu zeigen, daß statt reiner Nitrozellulosen Nitrohydro- oder Nitrooxyzellulosen vorgelegen hätten oder auch Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf depolymerisierte Zellulosemoleküle.

Das Tatsachenmaterial ist viel zu klein, um entscheiden zu können, wer Recht hat. Die Wahrheit wird wohl in der Mitte liegen und die endgültige Auffassung wird wohl in einem Kompromiß zu bestehen haben. Wordens Bemerkungen tun Gutes, wenn sie den Zweck haben, zu äußerster Selbstkritik anzuspornen; aber als Glaubenssätze aufgefaßt, würden sie viel eher geneigt sein, uns von der Wahrheit abzulenken. Es gibt wirklich Nitrozellulosen von verblüffend hoher Löslichkeit in reinem Alkohol, bei denen aber unmöglich eine so vollständige und hochgradige Umwandlung in Nitrohydro- und Oxynitroverbindungen angenommen werden kann. Es wäre ja überdies sehr gut, wenn die Sache so wäre wie Worden es sich denkt. Es müßte möglich werden, mit Hilfe der Löslichkeit in Alkohol reine Nitrozellulosen von ihren Hydro- und Oxyverbindungen zu trennen und quantitativ zu bestimmen, mit welcher Methode sich auch ein Rückschluß gestatten ließe, ob bei der Wahl des Rohmaterials ein Papier oder eine Baumwolle von bestimmter Sorte für diese oder jene Zwecke in der Industrie verwendet werden darf oder nicht. Daß Worden Recht behielte, könnte also nur sehr erwünscht sein.

Und gerade diese Bemerkung Wordens hat uns veranlaßt, den Anteil jeder einzelnen Operation festzustellen, der auf das Löslichwerden der Nitrozellulose in Alkohol von Einfluß ist. Wir werden jeden dieser Faktoren für sich der Reihe nach hier einer kurzen Besprechung würdigen.

1. Einfluß des Bleichgrades der Nitrozellulosen. In der schon erwähnten „Zellulosechemie" von C. Piest[2]) fanden wir den Satz, daß die Löslichkeit der Nitrozellulose in absolutem Alkohol zunimmt, je stärker die Baumwolle gebleicht ist. Ich hatte Gelegenheit, selbst an einem bestimmten Fall die Bestätigung dieser Regel zu erleben.

Ich nitrierte einst im Laboratorium eine kleine Probe japanischen Zigarettenpapiers mit einer bestimmten Säuremischung vom spez. Gew. 1,698 bei 15°. Die Farbe des Papiers war blendend weiß, zog fast ins bläuliche und es erwies sich als stärkefrei. Das Papier war hergestellt aus „white stockings and rags" und war überdies stark gebleicht. Die resultierende Nitrozellulose zeigte 10,75 pCt. N und war schneeweiß. Nur 2,8 g dieser Nitrozellulose standen mir zur Verfügung. Sie sollte zu Löslichkeitsuntersuchungen einige Stunden lang mit 100 cc. Alkohol in der Hitze behandelt werden, löste sich aber beim Kochen mit Alkohol zu meinem größten Erstaunen zusehends darin auf; es blieben nur ganz geringe Mengen feinster Fäserchen zurück. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einer steifen, wasserklaren Gallerte. Da sich die Löslichkeit nicht auf einen absoluten Alkohol bezog, sondern auf einen sog. 95prozentigen vom spez. Gew. 0,825, wie er zu technischen Zwecken gebraucht wird, so wurde mit demselben Alkohol ein Kontrollversuch gemacht an einer ganz gleich nitrierten Nitrozellulose aus ungebleichtem und aus reiner Baum-

[1]) Z. f. angew. Chemie 12. 447 (1899) vgl. Schwalbe p. 275.
[2]) P. 137. Ferd. Enke. Stuttgart.
[3]) P. 138. l. c.

[1]) E. Ch. Worden. Nitrocellulose Industry. 2 vol. London, 1911 (p. 195).
[2]) P. 151.



wolle hergestelltem Papier. Die resultierende Nitrozellulose unterschied sich nur ganz wenig von der ersten im N-gehalt, war aber ziemlich gelb. Die Untersuchung der Löslichkeit ergab, daß auch diese Nitrozellulose etwas, immerhin aber ganz unvergleichlich viel weniger löslich war, als die erstere.

Dieser Fall zeigte mir deutlich, wie stark die Alkohollöslichkeit einer Nitrozellulose abhängig ist von der Natur der angewandten Zellulose und es stand zu erwarten, daß sie auch von der Art der Behandlung der Nitrozellulose nach der Nitrierung, also vom Bleichprozeß abhängig sein würde. Aus diesem Grunde wurden von nun an regelmäßig Löslichkeitsbestimmungen von Betriebsprodukten ausgeführt. Die betreffenden Nitrozellulosen waren fertig ausgewaschen. Die Bestimmungen geschahen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, ohne Anwendung von Wärme, durch dreistündiges Stehenlassen von 3 g Nitrozellulose in 150 cc. Alkohol (95 pCt.) unter häufigem Schütteln.

Ein Auszug aus den Betriebsergebnissen ergab folgende Resultate:

Datum	Lösl.	Datum	Lösl.
7. Mai 1912	8,85 pCt.	22. Mai 1912	9,44 pCt.
12. „	13,33 „	23. „	10,73 „
15. „	12,44 „	24. „	10,68 „
16. „	12,03 „	25. „	9,44 „
17. „	12,47 „	26. „	7,11 „
18. „	4,51 „	27. „	6,93 „
20. „	6,85 „	28. „	7,89 „
21. „	7,96 „	29. „	5,80 „

d. h. von 100 g Nitrozellulose in getrocknetem Zustande sind in der Kälte bei dreistündigem Stehenlassen z. B. 8,85 g löslich usw. Wie stark die Löslichkeit der Nitrozellulose in Alkohol von ein- und derselben Stärke und Beschaffenheit variiert, zeigt auch diese kleine Zusammenstellung, trotzdem sich alle Nitrozellulosen im N-Gehalt nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Auch hier ließ sich die Regel eines Zusammenhangs zwischen Löslichkeit und Bleichung im obigen Sinne erkennen, aber doch nur mit unbefriedigender Deutlichkeit, was den Schluß gerechtfertigt, daß noch andere Einflüsse den starken Wechsel in den Alkohollöslichkeiten bedingen müßten.

2. Einfluß der Nitriersäure. C. Piest[1]) hat gefunden, daß um so mehr Ester der Oxyzellulose während der Nitrierung zu einer Kollodiumnitrozellulose entstehen, je größer der Wassergehalt der Nitriersäure ist. Und wenn wir uns der Erklärung Wordens wiedererinnern, so kommt man in Versuchung hinzuzufügen — „und um so löslicher wird das Produkt in absolutem Alkohol". Wie wir gesehen haben, geht Worden von der Annahme aus, daß Nitrooxy- und Nitrohydrozellulosen leichter löslich sind als die reinen Nitrozellulosen, was eigentlich für die entsprechenden Verbindungen der Kollodiumstufe erst noch zu beweisen ist. Wir werden zwar später sehen, daß diese Annahme viel für sich hat, beruhen doch gerade darin bestimmte Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Nitrozellulosen — allerdings in Aetheralkohol. Außerdem haben Berl und Klaye[2]) für die hochnitrierten Hydro- und Oxynitrozellulosen bereits gezeigt, daß ihre Löslichkeit durchweg höher ist als bei den reinen Nitrozellulosen. Allerdings beziehen sich die Angaben der beiden Autoren wiederum auf die Löslichkeit in Aetheralkohol; andere Lösungsmittel haben sie nicht ausprobiert.

[1]) P. 145. (l. c.)
[2]) Zt. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen. Jahrg. 2. 381 ff. 1907).

Neben der Zusammensetzung der Nitriersäure kommt auch

3. der Einfluß der Nitriertemperatur in Betracht, denn je höher letztere steigt, um so günstiger werden die Bedingungen zu einer schnellen und starken Oxydation. Ein hoher Wassergehalt der Säure wirkt also ähnlich wie eine hohe Nitriertemperatur; beide Einflüsse können sich in ihren Wirkungen je nach Umständen verstärken oder abschwächen, ja sogar aufheben.

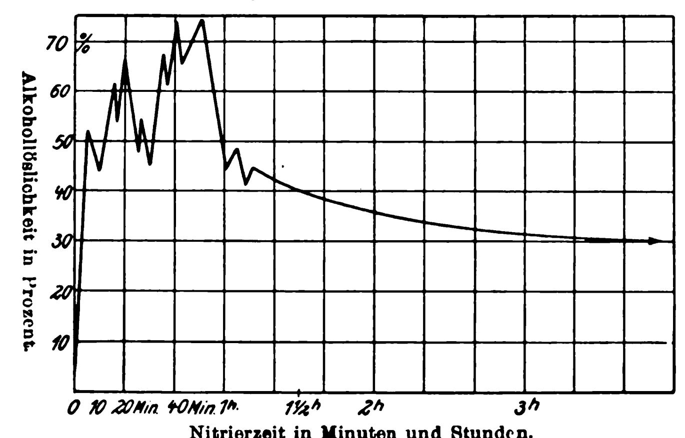
Ein von C. Piest stammendes Beispiel mag den Fall erläutern;

Wassergehalt der Nitriersäure:	15 %	20,9 %	19.8 %
Nitriertemperatur:	15—20° C	34—40° C	50° C
Löslichkeit in absolutem Alkohol:	—	*47,24 %*	*94,32 %*
N %	12,36 %	10,29 %	10,53 %
Charakter der Nitrozellulose:	Vorwiegend Ester der reinen Zellulose	In der Hauptsache aus Estern der Oxyzellulose bestehend.	

4. Einfluß der Nitrierzeit. Auch die Nitrierzeit wurde einer Prüfung unterzogen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Nitrozellulosen in ihrer Alkohollöslichkeit zu beeinflussen. Die Versuche wurden mit einer fabrikmäßig hergestellten Nitrozellulose ausgeführt. Von je fünf zu fünf Minuten wurden dem einen Nitrierungsstoff größere Proben entnommen, die dann im Laboratorium stabilisiert und getrocknet wurden. Die Löslichkeit wurde in der Siedehitze bestimmt.

Nitrierzeit:	Alkohollösl. des 1. Musters Prozent	Alkohollösl. des 2. Musters Prozent
5 Minuten	51,2	69,5
10 „	—	64,8
15 „	61,16	76,8
20 „	63,2	—
25 „	52,6	—
30 „	45,2	70,0
40 „	69,8	—
45 „	71,2	88,7
50 „	42,1	—
55 „	44,5	—
60 „	43,8	63,0
$1^1/_2$ Stunden	—	57,7
6 „	—	37,2
24 „	—	14,0

Obige Werte geben nicht die totale Löslichkeit an. Sie bezeichnen nur den Prozentsatz der nach einmaligem mehrstündigem Auskochen in Lösung übergegangenen Nitrozellulose. Ich nahm indessen an, daß schon diese Zahlen imstande sein würden, uns ein Abbild von den totalen Löslichkeiten zu geben. Und unter dieser Voraussetzung sind die hier folgenden Schlußfolgerungen gemacht worden. In graphische Darstellung übertragen, würde sich also ungefähr folgendes Bild ergeben:



Beziehungen zwischen Nitrierzeit und Alkohollöslichkeit.

(Schluß folgt.)

Ballon- und Aeroplanstoffe.

Von Gerhard Hübener.

II. Teil. — Die Prüfungen der Roh- und Fertigfabrikate.

Die erst seit kurzer Zeit zu einer eigentlichen Industrie herangewachsene Anfertigung von Ballon- und Aeroplanstoffen, die noch vor wenigen Jahren nebensächlich betrieben wurde, hatte die Fabrikanten plötzlich vor ganz neue Aufgaben gestellt. Diese zu lösen ist der Industrie, besonders der deutschen, hauptsächlich dadurch in so vorzüglicher Weise gelungen, daß man sich nicht nur mit der technischen Herstellung befaßte, sondern sich auch mit der wissenschaftlichen Prüfung eingehend beschäftigte. Es sind denn auch in kurzer Zeit eine Reihe Prüfungsverfahren und Apparate ausgearbeitet und konstruiert worden, die eine Ermittelung der wichtigsten Eigenschaften der Ballon- und Aeroplanstoffe auf mechanische, chemische und physikalische Weise gestatten.

I. Gewebe. Die zur Herstellung von Geweben benutzten Faserstoffe zerfallen in zwei Gruppen, in „Pflanzenfasern" und „tierische Fasern". Zu den Pflanzenfasern gehören Baumwolle, Hanf, Jute, Lein (Flachs) und Nessel (Chinagras, Ramie). Die tierische Faser ist durch Seide und Wolle vertreten.

Die Unterscheidung der tierischen von der pflanzlichen Faser kann in folgender in der Tabelle angegebenen Weise geschehen.

Tabelle I.

Reagens	Tierische Faser	Pflanzenfaser
Verbrennen	Riechen nach verbranntem Horn, erlöschen außerhalb der Flamme, alkalische Dämpfe	Verbrennen rasch auch außerhalb der Flamme, riechen empyrheumatisch, saure Dämpfe
Natronlauge von 8% (Vol. Gew. 1,05 = 6,7° Bé	Lösung beim Erwärmen. Die Lösung von Wolle wird durch Nitroprussidnatrium violett gefärbt. Durch alkalische Bleilösung schwarzer Niederschlag	Kaum angegriffen
Konzentrierte Salpetersäure	Gelbfärbung in der Wärme	Bleiben farblos
Nitriersäure (gl. Vol. conc. HNO_3 und H_2SO_4)	Seide wird gelöst, Wolle gelb bis braun	Farbe und Struktur unverändert, nach dem Trocknen äußerst entzündlich (Schießbaumwolle).
Chlorzinklösung 60° Bé	Seide löst sich bei 100°, wird durch Wasser aus der Lösung wieder gefällt, Wolle nicht angegriffen	Ohne Einwirkung
Kupferoxydammoniaklösung	Seide wird gelöst, Wolle nicht	Flachs, Baumwolle, Hanf werden allmählich gelöst
Rosanilinlösung durch Ammoniak entfärbt	Nach dem Erwärmen und Ausspülen des freien Alkalis mit Wasser: Rotfärbung	Keine Einwirkung bei gleicher Behandlung
Alkoholische Lösung von α-Naphthol (20%)	Die Probe wird mit etwas Wasser, ein paar Tropfen der Lösung, dann mit conc. H_2SO_4 versetzt. Die Flüssigkeit wird gelblich gefärbt; Seide löst sich auf	Tiefviolette Färbung; die Faser löst sich nicht auf

Für Ballon- und Aeroplanstoffe kommen von den genannten Fasern hauptsächlich Baumwolle, Lein und Seide in Betracht. Lein ist die zum Spinnen vorgerichtete Bastfaser der Leinpflanze. Die nicht ganz reifen Pflanzen werden ausgebreitet und getrocknet, alsdann durch eiserne Kämme hindurchgezogen und auf diese Weise von Samenkapseln und Seitenästen befreit. Durch Rotten oder Rösten, d. h. durch einen Gärungsprozeß lockert man die Bastfasern und zwar geschieht die Röste teils durch Einsenken der Flachsbündel in Wasser, teils auch durch Dampf oder warmes Wasser. Hierauf geschieht die Lösung der Fasern vom Holze durch das Brechen, d. h. der holzige Stengel wird durch Behandeln mit Hämmern. stumpfen Hackenmessern, oder geriffelten Walzen zerbrochen. Durch das Schwingen (Abschaben) und Hacheln endlich trennt man die zerschlagenen Stengel (Werg) von den Flachsfasern, die versponnen die Leinwand darstellen und für Aeroplanstoffe Verwendung finden. Die Länge der Faser schwankt zwischen 200—400 mm, die Breite zwischen 0,012 bis 0,026 mm.

Die natürliche Seide ist der Kokonfaden des Maulbeerseidenspinners. Zum Abhaspeln des Fadens vom Kokon erweicht man den die Windungen zusammenklebenden Leim kurze Zeit durch siedendes Wasser und haspelt die Fäden von 4—18 Kokons zusammen ab; durch den vom Wasser erweichten Seidenleim werden die Einzelfäden beim Trocknen zu einem einzigen starken Faden zusammengeklebt.

Die chemische Zusammensetzung der Seidenfaser in rohem Zustande besteht aus ca. 66% eigentlicher Seidensubstanz, welche man Fibroin nennt, und aus dem die Seidensubstanz umhüllenden Seidenleim Der durchschnittliche Wassergehalt der Seide beträgt 11%, da dieselbe aber bis 30% ihres Gewichtes an Wasser aufnehmen kann, ohne naß zu erscheinen, so ist die Wasserbestimmung für den Seidenhandel von größter Wichtigkeit. Dieselbe geschieht in sogenannten Konditionierapparaten. In allen für den Seidenhandel wichtigen Plätzen befinden sich Konditionieranstalten, welche die Wasserbestimmung der Seide mittels des Konditionierapparates ausführen.

Von der natürlichen Seide ist die künstliche Seide zu unterscheiden, die für Ballonstoffe keine Verwendung finden kann und darf. Gewöhnlich besteht das, was man heute als Kunstseide bezeichnet, aus Zellulose oder Derivaten der Zellulose; sie ist also eigentlich der Baumwolle näher verwandt, als der Seide, welche aus Fibroin, einem eiweißartigen Körper besteht. Sehr wichtig sind daher die Methoden zum Nachweis von künstlichen Seiden in Geweben. Eines der sichersten Unterscheidungsmittel der künstlichen Seide von natürlicher Seide (oder auch merzerisierter Baumwolle) in Geweben ist folgendes: Man erhitzt den zu prüfenden Stoff 10 Minuten lang auf 200°. Nach dieser Zeit ist die Kunstseide wohl noch ihrer Struktur nach vorhanden, aber gänzlich verkohlt, so daß sie bei dem Berühren zerfällt. Baumwolle, Wolle und Naturseide sind dagegen unverändert geblieben, sie zeigen kaum die Spur einer Bräunung oder Schwächung. Reibt man das erhitzte Gewebe, nachdem es genügend abgekühlt ist, so wird alle Kunstseide als Staub entfernt und man kann durch Vergleich mit einer ursprünglichen Probe des Gewebes ganz genau bestimmen, welche und wieviele Fäden aus Kunstseide bestanden. Besonders einzelne, kunstseidene Effektfäden lassen sich auf diese Weise mit großer Leich-



Tabelle II. — Pichon empfiehlt folgenden Untersuchungsgang für alle Gespinstfasern.

<table>
<tr><td colspan="10">Auf das Fasergemisch läßt man zehnprozentige Kalilauge oder Natronlauge einwirken</td></tr>
<tr><td colspan="3">Ein Teil löst sich</td><td colspan="4">Ein Teil bleibt ungelöst</td><td colspan="3">Alles löst sich auf</td></tr>
<tr><td colspan="10">Man läßt Chlorzinklösung einwirken</td></tr>
<tr><td>Löst alles auf</td><td>Löst teilweise</td><td>Löst nicht</td><td colspan="4">Löst nicht</td><td colspan="2">Löst teilweise auf</td><td>Löst nicht</td></tr>
<tr><td rowspan="7">Die alkalische Lösung wird auf Zusatz von Bleiazetat nicht schwarz: Seide.</td><td rowspan="7">Der lösliche Teil wird durch Bleiazetat nicht schwarz, der unlösliche schwärzlich: Seide und Wolle.</td><td rowspan="7">Die Masse schwärzt sich durch Bleiazetat: Wolle.</td><td colspan="4">Chlorwasser wie auch Ammoniak färben die Faser</td><td colspan="2">Ein Teil wird schwarz durch Bleiazetat</td><td rowspan="7">Salpetersäure färbt teilweise gelb, der übrige Teil bleibt weiß: Gemenge von Flachs und Baumwolle.</td></tr>
<tr><td>rotbraun</td><td colspan="3">nicht</td><td>schwarz</td><td>nicht schwarz</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Die Faser wird durch rauchende Salpetersäure rot: Neuseeflachs.</td><td colspan="3">Alkoholische Fuchsinlösung färbt die Faser</td><td rowspan="5">Kalilauge löst die in Chlorzink unlöslich gebliebenen Faserteile. Die bleibend. Fasern lösen sich in Kupferoxydammoniak: Gemenge von Wolle, Seide, Baumwolle.</td><td rowspan="5">Pikrinsäure färbt teilweise gelb. Der übrige Teil bleibt weiß: Seide und Baumwolle.</td></tr>
<tr><td colspan="2">dauernd</td><td>auswaschbar</td></tr>
<tr><td colspan="2">Kalilauge färbt gelb</td><td rowspan="3">Kalilauge färbt gelb: Baumwolle.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Jod und Schwefelsäure färben</td></tr>
<tr><td>gelb: Hanf.</td><td>blau: Flachs.</td></tr>
</table>

tigkeit nachweisen und von der Naturseide unzweifelhaft unterscheiden. Nach A. Herzog bedient man sich zur Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden des Polarisationsmikroskopes. Unter diesem betrachtet erscheinen gefärbte Naturseiden nicht dichroitisch. Gefärbte Zellulose-Kunstseiden sind dagegen stark dichroitisch, besonders solche, die mit Kongorot, Benzoazurin oder Methylenblau gefärbt sind. Die Kunstseide ist imstande, ebensoviel Feuchtigkeit aus der Luft aufzusaugen, wie die Rohseide.

Die Baumwolle, der wichtigste Stoff für Ballonhüllen, ist das Samenhaar mehrerer Gossypium-Arten. Die weißen Baumwollhaare quellen bei dem Aufplatzen der reifen Fruchtkapseln der Baumwollpflanzen aus diesen hervor und werden auf sogenannten Egreniermaschinen vom Samen befreit und in stark gepreßten Ballen in den Handel gebracht. Die Länge der Baumwollfaser steigt bis über 40 mm, ist sie länger als 25 mm, heißt sie langstapelig, im anderen Falle kurzstapelig. Die Stärke der Faser schwankt zwischen 0,010 bis 0,035 mm. Man unterscheidet außer nach ihrer Herkunft zwischen nordamerikanischer, südamerikanischer, ostindischer, westindischer, afrikanischer, levantinischer und europäischer Baumwolle auch noch nach ihrer Behandlung zwischen merzerisierter und nicht merzerisierter Baumwolle. Als Merzerisieren bezeichnet man ein Verfahren zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle. Für den Prozeß des Merzerisierens kommen zwei Arbeitsmethoden in Betracht: 1. Die Baumwolle wird mit Natronlauge getränkt, dann ausgeschleudert oder ausgequetscht, hierauf auf Streckmaschinen auf die ursprüngliche Länge, oder wenn möglich, noch etwas darüber hinaus ausgereckt und endlich im gespannten Zustande gewaschen. 2. Die Baumwolle wird zuerst auf Rahmen gespannt und nun mit Natronlauge merzerisiert, wobei also das Einlaufen von vornherein durch die Spannung verhindert ist; auch hier wird schließlich direkt unter Spannung gewaschen. Hält es die Faser aus, so streckt man bei Methode 2 nachträglich auf etwas mehr als die ursprüngliche Länge, wodurch der Seidenglanz erhöht wird Abgesehen von dem seidenähnlichen Glanz erhält die Baumwolle durch die Merzerisation erhöhte Festigkeit und leichtere Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe.

Zur Unterscheidung zwischen merzerisierter und nicht merzerisierter Baumwolle empfiehlt Lange (Vortrag auf d. V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1903), abgesehen von der mikroskopischen Prüfung, folgende Reaktionen: Eine kaltgesättigte Chlorzinklösung wird mit etwas Jodkalium vermischt und mit Jod im Ueberschuß versetzt, so daß die Lösung mit Jod gesättigt ist, z. B. eignet sich dazu eine Lösung von 30 Teilen Chlorzink, 5 Teilen Jodkalium und einem Teil Jod in 24 Teilen Wasser. Ferner gibt folgende Lösung sichere Resultate: 5 Teile Jodkalium werden in 12—24 Teilen Wasser gelöst, 1—2 Teile Jod zugefügt und mit 30 Teilen Chlorzink, in 12 Teilen Wasser gelöst, vermischt. Diese genannten braunen Lösungen färben Baumwolle blau an. Nichtmerzerisierte Baumwolle verliert beim Spülen in Wasser die Farbe vollständig, während merzerisierte Baumwolle intensiv gefärbt bleibt. In sehr vielen Fällen läßt sich die Reaktion ohne weiteres auch auf gefärbte Baumwolle anwenden, und zwar benetzt man einen Teil des zu prüfenden Musters nur mit Wasser, während man einen anderen Teil dovon etwa 3 Minuten in die erwähnte Chlorzinklösung einlegt und dann auswäscht. Beim Vergleich beider Muster ist dann leicht zu erkennen, ob es sich um merzerisierte Baumwolle handelt oder nicht. Stört die Färbung der Baumwolle, so bleicht man vor der Prüfung mit Chlorkalk oder entfernt die Farbe auf andere Weise, Reduktionsmittel etc. Um festzustellen, ob bei einem Gewebe neben feinen Baumwollsorten auch minderwertige Qualitäten, d. h. solche, die aus gröberen und kürzeren Fasern bestehen, versponnen sind, ist mit dem zum Gewebe verarbeiteten Baumwollmaterial noch folgende Untersuchung vorzunehmen. Nach dem vorsichtigen Aufdrehen der Fäden und Auszupfen derselben ist die Länge der Stapel zu messen und die Dicke der Faser nachher mikroskopisch festzustellen. Die Drehung der Faser läßt sich dagegen bei gesponnener und gewebter Baumwolle nicht mehr einwandfrei mikroskopisch ermitteln. Der Faden soll jedoch gleichmäßig gedreht, rund und überall von gleicher Stärke sein. Auch für Schuß und Kette muß dieselbe Fadendicke und möglichst die gleiche Anzahl Fäden genommen werden. Das Gewebe muß also hierauf nach beiden Richtungen der Fäden geprüft werden. Die Stärke der Fäden kann man entweder mit einer Mikrometerschraube, die eine sogenannte Gefühlsschraube besitzt, — einem Taster — messen, oder besser man bedient sich eines Dickenmessers. Die Fadenzahl stellt man mittels eines Fadenzählers fest; es ist dies eine kleine Lupe aus Messing mit Charnier zum Zusammenlegen, welche am Boden ein quadratisches Loch von 10 mm besitzt. Die Fadenzahl der zur Ballonstoffabrikation verwendeten

Gewebe soll je nach Qualität nur zwischen 42—44 und 54—56 Stück pro qcm schwanken (siehe Tab. 2).

Wichtig ist auch die Prüfung der Gewebe auf ihre Reißfestigkeit, welche in Kette- und Schußrichtung möglichst dieselbe sein soll und bei den als Ballonstoff noch verwendbaren schwächsten Gewebe nicht unter 460—480 kg pro Meter betragen darf (siehe Tab. 2), Man nimmt von jeder Gewebebahn eine Anzahl Proben. meistens genügen drei Stück von Kette und Schuß, um einen guten Durchschnitt zu erhalten und sich von der Gleichmäßigkeit des Gewebes möglichst genau überzeugen zu können. Jeder Streifen muß genau 5 cm breit und länger als 30 cm sein. Auch müssen die Streifen genau parallel zur Richtung der Gewebefäden geschnitten sein, da sonst nicht alle Fäden beim Einspannen gefaßt werden und infolgedessen nicht an der Reißfestigkeit teilnehmen können. Um eine genaue Breite der Streifen zu erreichen, verfährt man am besten in der Weise, daß man die Streifen etwas breiter als vorgeschrieben abschneidet und dann auffasert, bis die gewünschte Breite genau erreicht ist. Ferner sollen die Streifen nicht vom Anfang oder vom Ende der Stücke genommen werden, da diese meistens unrichtige Resultate geben, sondern man schneide sie erst ungefähr 1 m von den Enden entfernt aus. Es ist besonders darauf zu achten, daß der Stoff bei der Prüfung auf Reißfestigkeit den normalen Feuchtigkeitsgehalt besitzt, da man zu niedrige Werte erhalten würde, wenn der Stoff zu trocken ist und zu hohe Zahlen, wenn er einen zu großen Wassergehalt hat. Die sorgfältig hergestellten Streifen werden dann nacheinander auf einer Zerreißmaschine (Dynamometer) geprüft, indem sie an beiden Enden in den hierfür bestimmten Klauen der Maschine eingespannt und in der üblichen Weise zerrissen werden. Am besten eignet sich die Zerreißmaschine von Schopper. Bei dieser Maschine ist die Zcugahse vertikal angeordnet. Als Kraftmesser dient eine Neigungswage, deren Pendelstange mit abnehmbarer Pendellinse am oberen Ende des Maschinengestelles in Kugellagern gelagert ist. Ein an der Pendelstange angebrachter Zeiger läuft entsprechend dem Pendelausschlage, also entsprechend der ausgeübten Zugkraft, über eine Bogenskala. Bei eintretendem Riß wird das Pendel durch Sperrklinken, die an der Pendelstange über ein hinter der Skala angebrachtes Zahnsegment gleiten, am Zurückfallen gehindert. Reißt also das Gewebe entzwei, so bleibt der Zeiger stehen und man kann auf der Skala die entsprechende Zahl der Kilo ablesen. Sehr nützlich ist es, wenn man die Ausdehnung des Gewebes für eine bestimmte Länge kennt, um die Volumenveränderungen, welche sich unter dem Einfluß der atmosphärischen Veränderungen ergeben, vorausbestimmen zu können. Auch hierfür ist bei der Maschine von Schopper Rücksicht genommen. An der oberen Klemme ist ein Zeiger (Nonius) angebracht, unter dem die seitlich in einer Führungsleiste angebrachte, in Millimeter eingeteilte Skala gleitet. Die Dehnungsskala wird in der Führungsleiste entsprechend der fortschreitenden Längung des Streifens bezw. der Abwärtsbewegung durch einen Mitnehmer, der mit der unteren Klemme verbunden ist, abwärts bewegt, so daß die jeweils vorhandene Dehnung der Probe während des Versuches abgelesen werden kann. Ist das größte Dehnungsmaß erreicht, so reißt die Probe und der Mitnehmer wird durch das Eigengewicht der unteren Einspannklemme sofort ausgelöst und die Dehnungsskala dadurch stillgelegt. Selbstverständlich kann man jedes zum Prüfen von Geweben bestimmte Dynamometer verwenden. Nehmen wir nun z. B. bei einem Probestreifen von 5 cm Breite an, daß die Zerreißung bei einer Belastung von 45 kg erfolgte, so beträgt, da auf ein Meter 20 derartige Streifen kommen, die Reißfestigkeit pro laufendes Meter des Gewebes $45 \times 20 = 900$ kg.

Beim Einkauf der Gewebe ist noch folgende leicht auszuführende Prüfung vorzunehmen. Wie bereits erwähnt, ist es bei der Ballonstoffabrikation von größter Wichtigkeit, gut ausgewaschene, von Schlichte befreite Stoffe zu haben. Schlichte besteht aus Weizen-, Stärke- oder Kartoffelmehl, Talg und Glyzerin, und die Prüfung ist sehr einfach. Man nimmt ein wenig Stoff, kocht ihn ein paar Minuten in destilliertem Wasser und setzt nach dem Abkühlen eine Spur Jod-Jodkaliumlösung zu (Reagenz auf Stärke). Wird das Stoffstück tiefblau, so ist das Gewebe schlecht ausgewaschen und zu verwerfen. Eine geringe und teilweise auftretende Grünfärbung ist unschädlich und auch gar nicht zu verhindern, da das Gewebe durch gänzliches Entfernen der Schlichte zu sehr leiden würde, und man daher lieber das kleinere Uebel wählt.

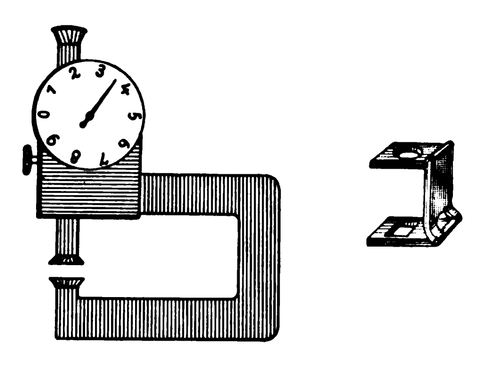


Fig. 27. Fig. 29.

Fig. 27. Mikrometerschraube. Fig. 29. Fadenzähler. (Dr. Robert Muenke G. m. b. H., Berlin.)

II. Rohkautschuk. Größere Einkäufe von Kautschuk macht man, wenn irgend möglich, nur auf Grund eines 5 kg schweren Handelsmusters, welches einer technischen Prüfung unterzogen wird. Die wichtigste Prüfung ist die Waschprobe: Etwa drei Viertel der Masse des ganzen Musters werden gewogen, auf einem kleinen Waschwalzwerk bei unter die Walzen gestelltem engmaschigen Sieb mit der Vorsicht gewaschen, daß Verluste sicher vermieden werden. Das möglichst dünne Fell wird in der sonst üblichen Weise getrocknet und gewogen. Der konstatierte Gewichtsverlust wird als Waschverlust bezeichnet. In dem gewaschenen, getrockneten, nunmehr technisch reinen Kautschuk wird dann zweckmäßig noch der Reinkautschukgehalt bestimmt und zwar am einfachsten nach der Buddeschen Tetrabromidmethode, welche von Fendler und Kuhn in eine für Fabriklaboratorien brauchbare Form umgearbeitet worden ist. Man verfährt folgendermaßen: „Etwa 1 g des fein zerschnittenen Kautschuks wird in einem mit Glasstopfen versehenen 100 ccm-Meßkolben mit etwa 60 ccm Toluol übergossen. Man stellt das offene Kölbchen in ein siedendes Wasserbad und schüttelt es nach dem jedesmaligen Aufsetzen des Stopfens häufig und kräftig. Je nach der Art des Rohkautschuks löst dieser sich innerhalb kürzerer oder längerer Zeit bis auf heterogene Beimengungen völlig auf. Nach dem Erkalten wird mit Toluol auf 100 ccm aufgefüllt. Die so erhaltene Flüssigkeit ist meist so wenig viskos, daß man sie durch einfaches Absitzenlassen sich klären lassen kann. Gewöhnlich genügt es, die Lösung ohne weiteres Absitzenlassen durch Watte zu filtrieren. Von dem Filtrat werden 10 ccm in einem kleinen, in $^1/_{10}$ ccm geteilten Meßzylinder abgemessen. Der Inhalt des Meßzylinders wird unter Nachspülen mit einigen ccm Tetrachlorkohlenstoff in ein Becherglas von etwa 200 ccm Inhalt gegeben. Dieses wird dann derart in ein siedendes Wasserbad eingehängt, daß es vollständig von Wasserdämpfen umgeben ist. Nach etwa einer halben Stunde ist das Toluol-Tetrachlorkohlenstoffgemisch meist ver-

dampft. Sobald dies geschehen ist (ein überflüssig langes Erhitzen vermeide man), wird der Rückstand unter Umrühren mit einem Glasstab mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Innerhalb kurzer Zeit tritt völlige oder nahezu völlige Lösung ein. Man setzt alsdann 50 ccm des Buddeschen Bromierungsgemisches (1 gr Jod in 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 6 ccm Brom versetzt) zu, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas und läßt so 24 Stunden stehen. Dann versetzt man mit 50 ccm absolutem Alkohol, rührt kräftig durch, um den abgeschiedenen Bromkautschuk in leicht filtrierbarer Form zu erhalten, sammelt ihn auf einem bei 50 bis 60° C. getrockneten und gewogenen Filter, wäscht zunächst mit einem Gemisch von 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff und 1 Teil absolutem Alkohol, dann nur mit absolutem Alkohol aus und trocknet bei 50 bis 60° C. bis zur Gewichtskonstanz. 456 g Bromkautschuk entsprechen 136 g Reinkautschuk." Andere Methoden siehe: Der Kautschuk und seine Prüfung von Prof. Dr. Hinrichsen und K. Memmler. — Bevor der Kautschuk in den Waschsaal kommt, prüfe man ihn vorsichtshalber noch auf Mehlverfälschung. Zu diesem Zweck bepinselt man die durchgeschnittenen Kautschukballen an einigen Stellen an der frischen Schnittfläche mit ein wenig einer Lösung von Jod in Jodkalium (Reagens auf Stärke). Zeigt sich eine Blaufärbung, so ist dieses Stück Kautschuk zu verwerfen.

(Fortsetzung folgt.)

Der synthetische Kautschuk.

Von A. Neef.*)

(Fortsetzung.)

c) Kohlenwasserstoffe als Ausgangsmaterial.

Die Verfahren dieser Klasse kann man folgendermaßen einteilen: 1. diejenigen, die vom Azetylen ausgehen und 2. diejenigen, die Benzol als Grundlage haben.

1. Verfahren, die vom Azetylen ausgehen. — In dieser Gruppe finden wir wohl das älteste Patent, das sich mit der Synthese des Kautschuks befaßt. Es ist das englische Patent Nr. 21774, 1907 von Heinemann. Nach ihm läßt man eine Mischung von Azetylen, Aetylen und Methylchlorid in eine auf Rotglut erhitzte Röhre eintreten. Der Vorgang verläuft folgendermaßen:

$$CH \equiv CH + CH_2 = CH_2 + CH_3Cl \longrightarrow H_2C = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - CH = CH_2 + HCl.$$

Die wahre Ausbeute beträgt 30% der theoretischen Ausbeute. Nach den Zirkularen der Gesellschaft, die es übernommen hat, das Patent auszunützen, würden 1 kg Isopren 5 kg Rohmaterial erfordern, dessen Preis sich auf $11\frac{1}{2}$ Pence stellen würde. Trotz der Einfachheit und der Billigkeit des Verfahrens hat der Kautschuk nach Heinemann keinen Erfolg gehabt. Harries gelang eine Wiederholung des Verfahrens nicht, und er erklärte es aus diesem Grunde als undurchführbar. — Perkin (Journ. of. the Soc. of chem. ind. 1912, 15. Juli) fand eine interessante Reaktion, die Azetylen in folgender Weise umwandelt: Azetylen bildet mit Quecksilbersalzen eine Verbindung, die unter der Einwirkung von Wasser einesteils das Quecksilbersalz zurückbildet, andernteils Azetaldehyd liefert:

$$CH \equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H.}$$

Azetaldehyd kondensiert sich unter der Wirkung von Kaliumkarbonat zu Aldol:

$$CH_3 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H} + H_2O \longrightarrow CH_3 \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown OH}$$

$$CH_3 \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup \boxed{OH \; H}\diagdown}{\diagdown OH} + H_2C - CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown OH} \longrightarrow$$

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown OH} + H_2O$$

$$CH_3 \cdot CH(OH) - CH_2 \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup HO}{\diagdown OH} \longrightarrow$$

$$H_2O + CH_3 \cdot CH(OH) - CH_2 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H}$$

Behandelt man Aldol mit einem Reduktionsmittel und dann mit Salzsäure, so liefert es Dichlorbutan: $CH_3 \cdot CHCl - CH_2 \cdot CH_2Cl.$

Dieses wirkt bei etwa 400° auf mit Kohlensäure gesättigtem Natronkalk, indem es sich in Butadien verwandelt. Dubosc (Le Caoutchouc et la Guttapercha, 15 November 1912) rechnet aus, daß 100 kg Butadien 340 bis 360 kg Kalziumkarbid erfordern würden, falls die Ausbeuten quantitativ seien. Das Verfahren würde sich aber auch dann noch verlohnen, wenn die Ausbeuten nur 50% betragen würden. — Ferner macht Dubosc (Le Caoutchouc et la Guttapercha, 15 Oktobor 1912) darauf aufmerksam, daß sich Azetaldehyd, den man wie wir gesehen haben aus Azetylen erhalten kann, leicht durch Elektrolyse in Essigsäure überführen läßt. Diese liefert Azeton, welches durch Reduktion mit Magnesiumamalgam oder Natrium Pinakon gibt:

$$2(CH_3 \cdot CO \cdot CH_3) + 2H \longrightarrow OH \cdot \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}} - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}} - OH \text{ Pinakon}$$

Wird Pinakon mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, so geht es in β, γ-Dimethylbutadien über:

$$(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot (CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$2H_2O + CH_2 = \overset{CH_3}{C} - \overset{CH_3}{C} = CH_2.$$

Endlich wäre noch das englische Patent 29566, 1909 von Matthews und Strampe anzuführen. Es beruht darauf, daß Aethylen oder besser ein Gemisch von Azetylen und Wasserstoff unter der Einwirkung von Wärme und einem Katalysator mit Azeton reagiert und Isopren liefert.

2. Verfahren, die vom Benzol ausgehen. — Die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Bayer reduzieren Phenol bei Gegenwart von Nickel nach der Sabatierschen Reaktion. Das entstandene Cyclohexanol wird in eine Eisenröhre geleitet, die auf 600° erhitzt ist und zersetzt sich in Wasser, Aethylen und Butadien:

$$\begin{array}{ccc} & OH & \\ & | & \\ & C & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH & & CH \\ \| & & | \\ CH & & CH \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & OH & \\ & | & \\ & CH & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH_2 & \end{array} \longrightarrow H_2O + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

---

*) Vortrag, gehalten vor der Sektion Lüttich des Vereins der Ingenieure der Hochschule Lüttich am 5. Januar 1913. — Deutsch von E. Kindscher, Berlin-Lichterfelde.

Geht man vom Kresol aus und behandelt dieses in gleicher Weise, so gelangt man zum Methyl-1-cyclohexanol. Wird dieser Körper durch eine auf 600° erhitzte Röhre geleitet, die mit Aluminium gefüllt ist, so liefert er Isopren in zufriedenstellender Ausbeute. Dieses Verfahren ist durch das deutsche Patent Nr. 241 895 geschützt.

```
OH       CH₃
   \   /
     C
   /   \
CH₂     CH₂   Methyl-cyclohexauol.
 |       |
CH₂     CH₂
   \   /
    CH₂
```

Dieselbe Firma oxydiert das Cyclohexanol mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat und gelangt auf diese Weise zur Adipinsäure. (Deutsches Patent Nr. 221 849.) Davon wird das Amid, dann das Amin dargestellt, darauf methyliert und so das Butadien erhalten (Deutsch. Patent 241 897). Durch gleiche Behandlung des Parakresol entsteht das Isopren. — Dieses Verfahren scheint aber eine Komplikation in sich zu schließen, die das vorher beschriebene nicht aufweist. Daher scheint dieses geeigneter zur industriellen Verwertung. — Die Elberfelder Farbenfabriken lassen ferner die Dämpfe des Cyclohexan über erhitzte Kontaktsubstanzen wie Spiralen von Aluminiumsilikat streichen, und erhalten auf diese Weise Butadien (Engl. Patent 448, 1912). Der Inhalt dieses Patents wird durch das französische Patent 437 387, 1911 vervollständigt, nach welchem die Elberfelder Farbenfabriken die zwischen 70 bis 100° siedende Fraktion des kaukasischen Petroleumnaphthas derselben Behandlung unterwerfen. Die in diesem Material enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe erleiden dabei die gleiche Zersetzung wie das Cyclohexan, und das gebildete Butadien wird durch energische Kühlung, die eventuell durch eine Kompression der Dämpfe unterstützt wird, gesammelt. Das Butadien kann ferner von den begleitenden Kohlenwasserstoffen durch Brom getrennt werden, das das Butadien in ein Tetrabromid überführt. Diese Methode schließt sich anderen Verfahren an, die das Petroleum als Ausgangsmaterial benutzen.

In dem deutschen Patent 248 178, 1911 verwendet die Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich die Teerdestillationsprodukte. Die Koksöfen produzieren ein Gemisch, in dem sich eine bestimmte Menge ungesättigter Verbindungen, unter anderen Butadien, vorfinden kann. Die zwischen — 10 und + 25° rektifizierten Anteile werden zunächst von Schwefelkohlenstoff befreit. Dann wird das Destillat mit metallischem Natrium behandelt, das sich, wie wir später sehen werden, als vorzügliches Kautschukpolymerisationsmittel erwiesen hat. Es scheidet sich zuerst ein braunes Pulver ab, das aus Verbindungen des Natriums mit den Azetylenkohlenwasserstoffen besteht Der Rückstand erstarrt und enthält in wechselnden Mengen synthetischen Kautschuk, der mit Alkoh l gefällt wird. Dieses interessante Verfahren ist eines der direktesten der Literatur über Kautschuksynthese. Leider ist es begrenzt durch die immer sehr geringen Mengen Butadien, die die Koksofengase enthalten.

d) Holz, Stärke und Cerealien als Ausgangsmaterialien.

Auch in dieser Klasse von Verfahren müssen wir zwischen solchen unterscheiden, die als Zwischenprodukte 1. Azeton und 2. Alkohole oder Gemische derselben verwenden.

1. Azeton — Wir haben bereits im Vorhergehenden eine Methode kennen gelernt, die die Ueberführung des Azetons über das Pinakon in das β, γ-Dimethylbutadien gestattet. 1880 verwandelte Couturier das Pinakon mittels verdünnter Schwefelsäure in das β, γ-Dimethylbutadien — 1900 erhielt Kondakow dieselbe Umwandlung über das Pinakondichlorid. — Harries (Ann. d. Chem. **383**, 1911) kam zu dem gleichen Resultat, indem er Pinakonchlorhydrat in Berührung mit Kohlensäure gesättigtem Natronkalk erhitzte. — Die Badischen Anilin- und Sodawerke ließen die Dämpfe des Pinakons und Pinakolins über Aluminiumstücke streichen, die auf eine Temperatur oberhalb 400° erhitzt waren und erhielten so eine Ausbeute an β, γ-Dimethylbutadien von etwa 70%. (Franz. Patent 417 275, 1910.)

Die Elberfelder Farbenfabriken destillierten Pinakon in Gegenwart saurer schwefelsaurer Salze und derjenigen der Di- und Polysulfonsäuren (Deutsche Patentanmeldung F. 29 350).

Alle diese Reaktionen haben die Abspaltung von 2 Molekülen Wasser aus dem Pinakon zum Gegenstand und führen zum β, γ-Dimethylbutadien. Bei Verwendung von Kaliumbisulfat beträgt die Ausbeute 70%.

Die Ketone dienen auch zur Synthese des Butadiens und des Isoprens. Harries (Ann. d. Chem. **383**, 181 etc.) beschreibt ein kompliziertes Laboratoriumsverfahren, das nur geringe Ausbeuten liefert und bei dem er vom Methyläthylketon ausgehend zum Butadien gelangt. Ein analoger Weg führte ihn vom Azeton zum Isopren.

Die Chemiker der Elberfelder Farbenfabriken (Oesterreich. Patent 44 968 und Deutsch. Patente 23351?, 246 211 u. 247 145), mit Dr. Fritz Hofmann an der Spitze, arbeiteten auch komplizierte Reaktionen aus, um vom Azeton zum Butadien und vom Methyläthylketon zum Isopren zu kommen, die aber zur industriellen Ausnutzung wenig geeignet erscheinen. Perkin, Matthews und Strange (Engl. Patent 5931, 1910) wählten ebenfalls das Azeton zum Ausgangsmaterial, aber auch ihr Verfahren krankt wie die beiden vorhergehenden am Fehler der Kompliziertheit. Matthews und Strange (Engl. Patent 29 566) stellten Isopren dar, indem sie auf das Azeton oder das β-Dichlorpropan, Azetylen und Wasserstoff einwirken ließen

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CH \equiv CH + H_2 \longrightarrow$$

$$CH_3 \cdot \overset{\overset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C} - CH = CH_2 + H_2O.$$

Die sich bei diesem Verfahren abspielenden Reaktionen sind zwar einfach, aber man muß annehmen, daß die Ausbeuten wenig zufriedenstellend sind, da diese Methode, die eine der ältesten ist, keine industrielle Verwertung gefunden hat.

Zu erwähnen wären noch die Patente der Vereinigten Staaten Nr. 1033 327 bis 1033 328, 1912, die der Kiriakidès, Earles, Hood Rubber Co. gewährt wurden. Nach ihnen wird β, γ-Dimethylbutadien aus Hexylenoxyd zu 80% erhalten, wenn man diesen Körper bei 400—500° unter einem Druck von 60 mm Quecksilber mit Aluminiumsilikat behandelt. Butadien wird gewonnen, indem man Butylaldehyd in gleicher Weise einer Temperatur von 500—600° aussetzt; die Ausbeute beträgt 70%. Bei 550° wandelt sich Valerianaldehyd unter gleichen Bedingungen bei einer Ausbeute von 70% in Isopren um. (Patente der Vereinigt. Staaten 1033 179 u. 1033 180.)

Bei einem anderen Verfahren führen die Elberfelder Farbenfabriken (Deutsches Patent 242 612) Azeton in Methylenazeton $CH_3 \cdot CO \cdot CH = CH_2$ über



und gelangen über die Azetylacrylsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH = CH \cdot COOH$ zum Isopren.

Berücksichtigt man den hohen Preis des Azetons, so kann man sagen, daß alle Methoden, die dieses Material als Ausgangspunkt wählen, sehr wenig Aussicht auf Erfolg haben, sofern sie große Kompliziertheit aufweisen und nur mittelmäßige Ausbeuten liefern. Unter diesem Gesichtspunkt hat nur die Fabrikation des β, γ-Dimethylbutadiens aus Azeton einige Aussicht. Indessen hat Prof. Fernbach vom Pasteurschen Institut in Paris ein Verfahren zur Darstellung des Azetons durch Vergährung von Mais gefunden (Belgisches Patent 249254), das den Preis dieser Flüssigkeit um etwa die Hälfte seines gegenwärtigen erniedrigen wird. Auf diese Erfindung wird zurückgegriffen werden, bei der Besprechung der Herstellungsmethoden des Butadiens aus Alkoholen.

(Fortsetzung folgt.)

Verfahren zur Herstellung von Kunstholz oder Holzersatzmassen.

Tabellarische Zusammenstellung von Dr. Oscar Kausch-Berlin.

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Bruno Harraß in Böhlen	D. R.-Patent Nr. 17408 (26. IV. 81.)	Zellulose (Holzstoff, Holzfaser) wird mit Stärkemehl gemischt) im Wasserbade gekocht und dann mit Sägemehl gemischt = Kunstholz.
C. Wittkowsky in Berlin	D. R.-Patent Nr. 33339	Sägespäne, Fettseife, gelöschter Kalk und Kasein werden gemischt und durch Zusatz von gebranntem, in Staub zerfallenen Kalk in eine breiartige Flüssigkeit übergeführt, die weiter verarbeitet, ein Preßpulver für Parkettersatz gibt.
Wilhelm Grüne in Berlin	D. R.-Patent Nr. 38936 (10. IX. 86.)	Zellulose oder Holzstoff werden mit einer Harz-Ammoniaklösung durchtränkt, getrocknet, mit gespanntem Wasserdampf und Ammoniak behandelt = Kunstholz.
P. Kleinka in Berlin	D. R.-Patent Nr. 64350	Fließpapier wird mit einer Mischung von Kaseinkalk und Mehlkleister befeuchtet und in eine Form eingedrückt, deren Vertiefungen mit einem Kitt aus Mehlkleister, Sägespänen und Terpentin ausgefüllt wird = Holzersatz f. Flachreliefs.
Dr. Johann N. Zeitler in Cannstatt und Carl Reitz in Burgsum (Bayern)	D. R.-Patent Nr. 71184 (27. X. 92.)	Gemisch von Holzspänen und Harz o. dgl. werden in einem Kessel so hoch erhitzt, daß das Harz teilweise in Harzöl übergeht und das Holz teilweise verteert = Kunstholz.
W. Gutwasser in Königsberg i. Pr.	D. R.-Patent Nr. 73072	Sägespäne oder Holzabfälle werden mit in Spiritus gelöstem Schellack und Käsekitt gemischt und in erhitzte Formen gepreßt = Parkettbodenplatten.
Dr. H. Alexander in Berlin	D. R.-Patent Nr. 73584 (19. II. 93.)	Holzfasermaterial wird in zusammenhängender oder zerkleinerter Form getrocknet, luftleer gemacht, mit Oel ev. unter Druck getränkt, mit Schwefelchlorür behandelt und dadurch vulkanisiert = Holzersatz.
H. Schmidt in Schindlers Werk bei Bockau i. S.	D. R.-Patent Nr. 86542 (21. VII. 95.)	Holzstoff oder zerkleinerte Holzabfälle werden mit Zellstoffablaugen als Bindemittel behandelt, gepreßt und getrocknet = Kunstholz.
Kunstholzfabrik Koster & Fesenmeyer G.m.b.H. in Gemünd i. d. Eifel	D. R.-Patent Nr. 91895 (9. VII. 96.)	Holzmehl, Erdfarbe, Mehlkleister, Harzleim, trocknendes Oel und Traubenzucker o. dgl. werden gemischt = künstliche Fourniere.
Johannes Kuipers in Schrans b. Leuvarden (Holland)	D. R.-Patent Nr. 102368 (16. IV. 97.)	Kartoffelpülpe wird durch ein Sieb von den Schalen getrennt, unter Zusatz verdünnter Säure und Glyzerin erhitzt, getrocknet, pulverisiert, nach Zusatz von 4—5% Wasser gepreßt und getrocknet = Holz-, Vulkanitersatz.
James Frederick Bennett und Walter Appleyard in Sheffield	D. R.-Patent Nr. 116593 (21. XI. 99.)	Papier, Pappe o. dgl. wird bei höherer Temperatur (115—180° C) mit geschmolzenem Schwefel behandelt = Holzersatz.
Franz Schnell in Gutenstein (Oest.), G. Wilh. Meyer in Wr. Neustadt und Emil Hartwich in Wien	D. R.-Patent Nr. 186997 (11. IX 06) brit. Patent Nr. 20125/1906 und 8161/1907, schweiz. Patent Nr. 38016, franz. Pat. Nr. 379609. Zusatz Nr. 7935, Amerik. Patent Nr. 848133, Oesterr. Patent Nr. 33123	Mischen eines dicken Breies von Getreidemehl, Wasser, Pflanzenfasern, Holzmehl, wenig Tierfasern und Alkalisilikat = Holzersatz.
Société Française de la Viscose in Paris	D. R.-Patent Nr. 188823 (19. I. 06.)	Zellulosexanthogenat wird nach gründlicher Durcharbeitung in geschlossenen Formgefäßen erhitzt = Holzersatz.
J. Castérau in St. Georges-les-Bains	D. R.-Patent Nr. 203357 (27. 2. 07.) brit. Patent Nr. 1452/1908, franz. Pat. Nr. 383879	Vereinigung von mit Alkali gebleichten, in gleicher Richtung angeordneten Holzfasern mit einem Bindemittel aus Kasein und Holzmehl = Kunstholz.
The Sagar Wood & Co. in Baltimore (V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 211849 (17. VII. 07.), österr. Patent Nr. 42869	Gemisch von mit Lösungen von Borsäure und Salmiak durchtränktem Stroh- und Holzmehl mit Asphalt, Sorelzement u. Kolophonium = Holzersatz.
Joseph Feldschmid in Wien	Oesterr. Patent Nr. 58106	Platten aus Holzstoff oder Pappe oder Gemische von Holz und Faserstoffen werden nach der äußeren Formgebung einige Minuten in eine siedende Mischung von Oelfirnis und syrischem Asphalt mit 10% Sikkativ getaucht, getrocknet und gepreßt = Platten.
Karl Geiser in Bern	Schweiz. Patent Nr. 22569	Kunstholzplatten aus Pflanzenfasern und Magnesia.
G. Chandon de Briailles	Schweiz. Patent Nr. 35935	Aus körniger Zellulose und ebensolcher faseriger Substanz und einem Bindemittel stellt man Kunstholzplatten her.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Major Dane Porter in Leviston (New-York)	Schweiz. Patent Nr. 47 674	Gemisch von Holzbrei, einem unlöslichen Silikat (Talk) und Bindemittel (Kasein) = Holzersatz.
François Louis Schauermann in Twickenham und Jack Sheridan Cowper in Gloucester	Brit. Patent Nr. 6232/1896	Gemisch von Holzmehl, Zink- oder Kupfersulfat, Harz, Salpetersäure und Leinöl = Holzersatz.
The British Cork Asphalt Limited in London, Harold Mills Clifford in Battersea-Park und Charles Edward Duce in Victoria-Park	Brit. Patent Nr. 5493/1909	Gemisch aus Gips, Harz, gekochtem Oel, Kork- und Holzmehl = Bodenbelagmasse
A. Fredrik Lindenberg in Stockholm	Brit. Patent Nr. 21 535/1909	Holzmehl wird mit Farbstoffen und einem trocknenden Oel oder Harz gemischt und gepreßt = Holzplatten.
Béla Lach in Wien	Brit. Patent Nr. 6031/1912	Holzmehl wird mit Alkalilösung behandelt; man fällt die extrahierten Stoffe aus der Lösung und mischt sie in Emulsion mit dem Holzmehl, worauf man das Lösungsmittel aus dem Gemisch auspreßt = Holzersatz.
Jacob Mellinger in Baltimore	Amerik. Patent Nr. 504 988	Gemisch von Borax, Alaun, Kaliumcarbonat, Zinksulfat, Kochsalz, Natriumbicarbonat, Natriumsilikat, Kalk, Wasser und Holz, Stroh, Papier, Baumwolle u. dgl. = Kunstholz.
George Archbolds in New-York	Amerik. Patent Nr. 570 361	Gemisch von Holzfasern, Tonerdehydrat, Ammonsulfat und einem Bindemittel = Kunstholz.
George F. Averill in Arverne (New-York)	Amerik. Patent Nr. 723 124	Gemisch von Papiermehl mit Magnesiumoxyd und -chlorid = Holzersatz.
L. Cassilda Gaudreau in Allegheny	Amerik. Patent Nr. 745 050	Gemisch von Holzbrei, Spänen, Leim, Gips, Fasermaterial, Papier, Lauge und Alaunlösung = Holzersatz.
William Siegmann in Baltimore	Amerik. Patent Nr. 866 691, brit. Patent Nr. 15 761/1907, franz. Patent Nr. 380 576	Gemisch von Stroh, Holzmehl, Asphalt, kalziniertem Magnesit, Borsäure, Salmiak, Kolophonium und Magnesiumchlorid = Kunstholz.
Franz Schnell in Gutenstein (Oest.)	Amerik. Patent Nr. 900 686	Breiiges Gemisch von Getreidemehl, Holzmehl und faserigem Material = Holzersatz.
Joseph Erdin und Adolf Erne	Franz. Patent Nr. 326 246	Gemisch von Holzspänen, Oelfarben, Lacken, Firnissen, fetten Oelen usw., Harz und eventuell Bleioxyd = Holzersatz.
A. Emile Morin	Franz. Patent Nr. 380 764	Holzstücke werden mit Magnesiumoxychlorid vereinigt = Parkettersatz.
Edmond Barthelet	Franz. Patent Nr. 389 433	Gemisch von Holzspänen, Kakaoschalen, Ramiefasern und dgl. mit Teer, Harz oder dgl. = Kunstholz.
J. Alonzo John u. F. Ph. Joseph Gubelmann	Franz. Patent Nr. 395 950	Holzteilchen und Bindemittel (reiner Kautschuk) werden komprimiert und erhitzt = Holzersatz.
Conrad Müller	Franz. Patent Nr. 396 912	Holz oder Holzspäne und Asbest werden mit Kaliumsilikat imprägniert und dann innig mit Magnesiazement und Chlormagnesium gemischt = Holzersatz.
Albert Duprat	Franz. Patent Nr. 440 348	Man mischt Holzmehl und heißen Kaseinleim und formt die erhaltene Masse = Kunstholz.
George A. Hendersen	Franz. Zusatzpatent Nr. 16 033 (Zusatz zu Nr. 443 287	Zerkleinertes Holz wird durch Extraktion seines Saftes beraubt und dann nach Imprägnierung mit Konservierungs- und feuersicher machenden Mitteln und einem Klebstoff zu Stücken zusammengepreßt = Kunstholz.
Société Française pour la fabrication de Bébés-Jouet	Franz. Patent Nr. 440 520	Fasern (aus Papier) werden mit Holzmehl trocken gemischt und mit flüssigem Leim sowie anderem (vegetabilischen) Leim gemischt = Holzersatz.
Portolac-Holzmasse G. m. b. H.	Franz. Patent Nr. 441 152	Holzmehl wird mit Alkalilösungen zwecks Extraktion der Harze und des Gummis behandelt, alsdann werden die Lösungen mit dem Holzmehl gemischt und die Flüssigkeit aus dem Gemisch entfernt = Holzersatz.

b) Verfahren zur Herstellung von Kunstholz oder Holzersatzstoffen unter Verwendung von Torf oder dgl.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Carl Geige in Broich bei Mühlheim a. d. Ruhr	D. R.-Patent Nr. 77 178 (10. VIII. 93.), brit. Patent Nr. 10 585/1904	Roher Torf wird ausgelaugt, entsäuert, zerfasert und das Torfmehl sowie die Torffasern durch Hin- und Herbewegen in eine feuchte, filzige Masse übergeführt, nach dem Trocknen mit Gipswasser vermischt und unter hohem Druck gepreßt = Kunstholz.
Oliver Zeland in Stockholm	D. R.-Patent Nr. 114414 (11. XI. 98.)	Torfmasse o. dgl. wird getrocknet, gepreßt, erwärmt und in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet = Baumaterial (Holzersatz).
Nicolaus Reif in Hannover	D. R.-Patent Nr. 115 145 (3. VIII. 99.)	Torf, Zellulose, Kork o. dgl. werden unter gleichzeitiger Trocknung und Zerkleinerung mit solchen Stoffen zerstäubt, die für sich oder in Verbindung mit den im Rohstoff vorhandenen, bezw. während der Aufbereitung entwickelten Stoffen Binde- oder Imprägnierungsmittel bilden = Holzersatz (Steinersatz).
E. F. August Bultemann in Bremen	D. R.-Patent Nr. 116 981 (16. XI. 99.)	Getrockneter Torf wird pulverisiert, mit Schwefel gemischt und heiß gepreßt = Isoliermasse (Holzersatz).
Anton Skrolanek in Wien und Albert König in Ofen-Pest	D. R.-Patent Nr. 117 512 (21. V. 99.), österr. Patent Nr. 3346	Mit Sägespänen, Aetzkalklösung, Füllstoffen gemischter Torfmull wird schichtenweise abwechselnd mit aus Torffaserstoff erzeugten Floren oder Vließen unter starkem Druck gepreßt = Kunstholz.
Emil Helbing in Wandsbeck-Hamburg	D. R.-Patent Nr. 128 728 (3. X. 1900) u. Nr. 165 582 (27. XI. 03.), brit. Patent Nr. 13 136/1901, am. Pat. Nr. 694 014, schweiz. Patent Nr. 24 409, österr. Pat. Nr. 10 137	Torfmasse wird ausgewaschen und mit Kalkhydrat, Bariumhydrat oder Strontiumhydrat und einer Aluminiumverbindung (Tonerdesulfat) vermischt und feucht gepreßt = Holzersatz.

Erfinder, bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Dr. Alexander Classen in Aachen	D. R.-Patent Nr. 142432 (11. VII. 02.), österr. Patent Nr. 15104	Torf o. dgl. mit einer verdünnten Mineralsäure befeuchtet, erhitzt, ausgelaugt, gepreßt und getrocknet = Holzersatz.
Faktonit-Werke Reif & Co., G. m. b. H. in Wunstorf	D. R.-Patent Nr. 145251 (5. X. 02.) österr. Patent Nr. 14955	Dem fortwährend bewegten Torf o. dgl. werden natürlich flüssige oder gelöste Bindemittel (Teer, ev. ein Gemisch mit Oel oder Harz) eingepreßt und gleichzeitig oder nachträglich werden die letzteren oxydiert = Holzersatz.
Rhadonit-Werke G. m. b. H. in Dohna (Dresden)	D. R.-Patent Nr. 178645 (7. I. 06.)	Torf wird in zerkleinertem Zustande mit Metallverbindungen (Eisensulfat, Magnesiumchlorid) vermischt und trocken unter Erwärmen stark gepreßt = Holzersatz.
N. Reif, H. Gonnermann in Hannover	D. R.-Patent Nr. 202129 (11. X. 06.), brit. Patent Nr. 22317/1906, franz. Patent Nr. 370490	Faserstoffe werden mit Oelen, Teeren, Fetten oder Gemischen dieser Stoffe gemischt, mit Harzen behandelt und der Einwirkung von Vulkanisiermitteln ausgesetzt = Holzersatz.
Hans Branco in Berlin und Gustav Gumpert in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 213468, schweiz. Patent Nr. 43638, franz. Patent Nr. 389264, österr. Patent Nr. 42870	Vorher mit Wasserdampf behandelte Torffasern werden unter Druck zu Platten gepreßt = Kunstholz.
Georg Heinrich Friedrich Pape in Hemelingen b. Bremen	D. R.-Patent Nr. 227344	Hochmoortorf (Torfmehl, Torfstreu) wird mit Pulver von Asbest oder asbestähnlichen Stoffen innig durchgearbeitet. Das fertige Produkt, die Torfwolle, eignet sich als Isoliermasse.
Kaspar Winkler in Zürich	Oesterr. Patent Nr. 47601	Getrockneter Torf wird mit Mineralsäuren, Salzlösungen oder Gemischen Beider getränkt, getrocknet, mit Faserstoffen und mit Oelen, Holzölen u. dgl. sowie Metallkarbonaten gemischt, hoch erhitzt und gepreßt = Holzersatz.
Robert Stone in London	Brit. Patent Nr. 795/1890	Torf gemischt mit Wasserglaslösung und Leim = Holzersatz.
Frederik Blake Pemberton in Southampton	Brit. Patent Nr. 10116/1890	Torf, Moosstreu, Holzkohle, Feuerton, Gips, Manilafasern, gekochtes Leinöl und Alaun werden gemischt = Wärmeisolationsmasse.
Vinicenzo Michell in Florenz	Brit. Patent Nr. 822/1898	Gemisch aus Anthrazit, Kohle, Lignit, Torf, Koks und ev. Terracotta, Puzzolan und einem Bindemittel = Holzersatz.
James Johnstone Fraser in Glasgow	Brit. Patent Nr. 17558/1898	Gemisch von Torfmull, Kalkrückständen der Papiermühlen, Magnesiumchloridlösung, Magnesia und pulverisiertem Schieferton = Kunstmasse.
James Davis und John Rowell in Gloucester	Brit. Patent Nr. 5270/1900	Man läßt auf Torfmehl, Leim und Stärke Formaldehyd einwirken = Holzersatz.
Richard Pearson und Herbert Skyring Stoneham in London	Brit. Patent Nr. 22009/1909	Gemisch von mit Wasserdampf behandeltem zerkleinerten Torf und gemahlenem Seegras = Kunstholz.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Frank Jones und Charles L. Pennelt in Massilon (Ohio)	Amerik Patent Nr. 695730	Torf, Ton, Kalk und Soda werden gemischt = Kunstmasse.
Nathan Booth in Indiana	Amerik. Patent Nr. 884456	Gemisch von Mineralfasern, Torf und Fett = Isoliermasse.
Doisy und Mathiot	Franz. Patent Nr. 328085	Gemisch von Torf, Harz, Kasein, Kalk und Formaldehyd auf 100° C erhitzt = Kunstmasse.

c) Verfahren zur Herstellung von Kunstholz oder Holzersatzstoffen aus Stoffen verschiedener Art.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Carl Köster in Köln	D. R.-Patent Nr. 78692 (28. 2. 94.)	Aus Leim, Glyzerin und Kieselgur sowie ev. Leinöl wird eine schneidbare Masse erhalten, aus der verschiedene und den Jahresringen des Naturholzes gefärbte Lagen konzentrisch um einen Innenkern nacheinander aufgetragen werden = Kunstfourniere.
Heinrich Pflüger in Frankfurt a. M.	D. R.-Patent Nr. 187479 (10. X. 05.)	Man läßt Formaldehyd auf mit essigsaurem Kalk und Füllstoffen vermischtes Blut einwirken = Holzersatz.
N. Reif und H. Gonnermann in Hannover	D. R.-Patent Nr. 202129 (11. X. 06.)	Faserstoffe werden mit Oelen, Teeren, Fetten, Harzen freischwebend in einem Apparat mit fein zerstäubten Bindemitteln in Berührung gebracht und mit zerstäubtem Chlorschwefel vulkanisiert = Holz-, Linoleum-, Gummiersatz.
Anna Weber in Köln a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 228888	Viskoselösung mit Frucht- oder Stärkemehl gemischt = Fußbodenbelag.
Ludwig Zinsser in Murr (O.-A. Marbach)	Schweiz. Patent Nr. 54334	Man schließt die in Getreidehülsen enthaltenen Eiweiß- und Stärkestoffe in bekannter Weise auf und bringt die zerkleinerten Hülsen zusammen mit dem freigelegten Klebstoff durch Pressen in Formen = Kunstholz.
Ch. Arthur Allison in London	Brit. Patent Nr. 13073/1895	Gemisch aus faserigen Materialien (Asbest) mit mit Bichromat behandelter Gelatine, Alkalisilikat und Natriumwolframat = Holzersatz.
E. Kingscote	Brit. Patent Nr. 10432/1898	Wolle wird der Einwirkung gerbender Stoffe ausgesetzt und mit nitriertem Oel oder Nitrozellulose gemischt = Holzersatz.
United States Chemico Wood Company in Detroit (Michigan)	Brit. Patent Nr. 1838/1901	Gemisch von Getreidemehl und Gips = Kunstholz.
Jakob Laufer in Lima (Ohio)	Brit. Patent Nr. 2442/1907, amerik. Patent Nr. 818853	Gemisch von Schweineblut, Portlandzement und Gips = Holzersatz.
John Walther in Detroit	Amerik. Patent Nr. 777647	Gemisch von Zement, Wasser, Dextrin, Harz, Terpentin und Leinöl erhitzt und mit Schellack überzogen = Holzersatz.
Edouard Rouvillain	Franz. Patent Nr. 427709	Asbestpaste wird beim Aufbringen auf Trockenwalzen mit einer aus destilliertem Wasser, Formalin, Alaun und Salmiak hergestellten Flüssigkeit besprüht = Asbestholz.



Referate.

H. Ost: Hydrolyse und Azetolyse der Zellulose. (Liebigs Annalen 1913 S. 31[illegible].) Die Zellulose geht durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren in Hydrozellulose über, welche der weiteren Hydrolyse großen Widerstand entgegensetzt. Schließlich erhält man Dextrose. Die Verzuckerung mit verdünnter Schwefelsäure gibt geringe Ausbeute. Ueber die Zusammensetzung der Hydrozellulose bestehen Meinungsverschiedenheiten. Man gab der Hydrozellulose die Formel: $(C_6H_{10}O_5)_2 . H_2O$ oder $(C_6H_{10}O_5)_6 . H_2O$ oder $x(C_6H_{10}O_5)_n . H_2O$ Verf. hat eine größere Anzahl Elementaranalysen ausgeführt und kommt zu dem Ergebnis, daß in den sorgfältig bei 120—122° C. entwässerten Hydrozellulosen analytisch kein chemisch gebundenes Wasser nachweisbar ist und daß die Elementaranalyse keinen Unterschied zwischen Hydrozellulosen und Zellulose nachzuweisen vermag. Verf. glaubt trotzdem, daß die Hydrozellulosen die ersten hydrolytischen Abbauprodukte der Zellulose sind, weil die viel geringeren Viskositäten der Lösungen der Hydrozellulosen in Kupferoxydammoniak und der Lösungen ihrer Salpetersäure- und Essigsäuseester gegenüber den entsprechenden Lösungen der Zellulose auf kleinere Moleküle der Hydrozellulosen schließen lassen. Verf. hält die dünnen Lösungen der Hydrozellulosen und ihrer Ester für echte und nicht für kolloidale Lösungen. Durch Aufspaltung des Zellulosemoleküls unter Bindung von Wasser sind in den Hydrozellulosen reduzierende Hydroxyl- bezw. Aldehydgruppen entstanden.

Ein stufenweiser Abbau der Zellulose gelingt durch Sulfolyse über die Schwefelsäureester. Zellulose löst sich in 70 prozentiger kalter Schwefelsäure zu Zelluloseschwefelsäureestern auf, welche beim Stehen bei Zimmertemperatur rasch in Ester von Zellulosedextrinen mit abnehmenden Molekulargewichte übergehen und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Erhitzen auf 120° C. nahezu quantitativ in Dextrose aufgespalten werden. Ferner kann ein stufenweiser Abbau der Zellulose durch Azetolyse erfolgen. Zellulose läßt sich schon bei Zimmertemperatur zu Triazetat verestern, wenn man dem Gemisch von Zellulose und Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Zusatz von Eisessig, wenig konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink oder gewisse Neutralsalze als Katalysatoren zusetzt. Schwefelsäure ist am wirksamsten. Mit dieser Azetylierung, bei welcher die Zellulose in Lösung geht, ist stets eine Hydrolyse verbunden. Die beim Stehen des Gemisches mit Schwefelsäure als Katalysator einsetzende Molekülverkleinerung wird schon durch die starke Abnahme der Viskosität der Lösung angezeigt. Diese Molekülverkleinerung besteht in einer hydrolytischen Spaltung. Tritt Hydrolyse ein, so werden an jeder Spaltungsstelle auf ein Sauerstoffatom zwei neue Hydroxyle gebildet, welche sich verestern lassen und welche durch die Zunahme des Essigsäuregehalts der Ester erkannt werden. Bei den Endprodukten der Azetolyse ist der Essigsäuregehalt der Azetate bei dem Zellobioseoctazetat auf 70,8 pCt. und bei dem Dextrosepentazetat auf 76,9 pCt. gestiegen. Skraup erkannte zuerst das bei 222° C. schmelzende Zellobioseoctazetat. Von der Dextrose sind zwei isomere Pentaazetate bekannt, welche bei 111° und 131° C. schmelzen. Wenn man die reine wasserfreie Dextrose mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid erwärmt, so tritt bei 125° C. heftige Reaktion ein und in kurzer Zeit ist die Dextrose aufgelöst und verestert. Das Produkt enthält etwa 70 pCt. Essigsäure. Man kocht die Mischung 3 Stunden am Rückflußkühler und dampft ab. Aus Alkohol kristallisiert ein Gemisch von α- und β-Dextrosepentaazetat. Geringe Mengen von Chlorzink oder konz. Schwefelsäure beschleunigen die Veresterung. Die Verseifung der reinen Dextrosepentaazetate gelingt leicht mit kaltem ½ normal Barytwasser. Die Azetolyse der Zellulose verläuft bei 18—20° C. wesentlich glatter als bei höherer Temperatur. In 4—6 Monaten werden an Zellobiose- und Dextroseazetat zusammen etwa 90 pCt. der Theorie erhalten. Die Azetolyse liefert einen neuen Beweis, daß das Zellulosemolekül nur aus Dextroseresten aufgebaut ist.

Piest.

G. Noyer: Die Zelluloseester. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **10,** S. 6875 u. f. 1913.)

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Arbeiten erschienen, welche die Frage der Rohmaterialien der Zelluloseester nicht genügend berücksichtigen, obgleich Schwalbe, Berl und Ost zeigen konnten, daß die Rohmaterialienauswahl für die Eigenschaften der zu erzielenden Erzeugnisse von ausschlaggebender Bedeutung ist. Aus Zellulosen verschiedener Herkunft erhält man zwar bei Einhalten gleicher Arbeitsbedingungen Produkte, die in chemischer Hinsicht vollkommen identisch sind, in ihren physikalischen Eigenschaften und im Zusammenhang damit in ihrer Verwendbarkeit unterscheiden sie sich aber von einander wesentlich. Den Namen Zellulose gibt man einer Reihe von Polysacchariden der allgemeinen Formel $(C_6H_{10}O_5)n$, welche die allgemeine Eigenschaft aufweisen, gegen verdünnte Säuren und Basen sehr unempfindlich zu sein. Unter geeigneten Bedingungen lassen sie sich zu Hexosen hydrolysieren und liefern mit Säuren Ester. Letzterer Umstand zeigt, daß gewisse alkoholische Funktionen auch im komplexen Molekül noch vorhanden sind. Läßt man auf die Zellulosen starke Säuren einwirken, so geben sie Zucker und zwar liefern die einen d-Glukose, andere wieder, wie die Zellulose der Kaffeebohne, Mannose und noch andere Pentosen; keine aber liefert Galaktose. Zellulosen, die auf diese Weise gleichzeitig Glukose und Mannose geben, enthalten zwei isomere Verbindungen, die man folgendermaßen trennen kann. Löst man derartige Zellulosen in Kupferammoniak und behandelt diese Lösung mit Kohlensäure, so fällt die Glykozellulose aus, die bei der Hydrolyse nur Glykose liefert; das andere Isomere bleibt in Lösung. Verdampft man aber die Lösung und wäscht den Rückstand mit Salzsäure, so verbleibt die Manno-Zellulose, die bei der Hydrolyse nur Mannose liefert.

Zur Darstellung einer reinen Zellulose verfährt man folgendermaßen. Mit destilliertem Wasser gewaschener Baumwolle oder Holzfaserbrei kocht man mit einer schwachen Sodalösung und wäscht dann gründlich aus. Dann behandelt man mit gasförmigem Chlor, wäscht mit Wasser, Essigsäure, Alkohol und Aether und trocknet das Produkt bei 100° im Kohlensäurestrom. Seine chemische Zusammensetzung ist dann 44.42% C, 6.23% H und 49.35% O, sein Atomgewicht ist 162 und die Bruttoformel entspricht $(C_6H_{10}O_5)n$, vor der der Faktor n unbekannt ist.

Bezüglich ihrer Bildung in der Pflanze scheint die Zellulose das Polymerisationsprodukt des Formaldehyds zu sein, der durch Umsetzungen der Kohlensäure und des atmosphärischen Wasserdampfes unter Mitwirkung des Chlorophyles und des Sonnenlichts entsteht. Durch Kondensation liefert Formaldehyd Polymere des Methylenoxyds $(CH_2O)n$, von denen das Hexapolymere der Hydrozellulose und der Glukose isomer ist $(CH_2O)_6 = C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Bei allmählicher Kondensation gibt Formaldehyd einen Zucker, die Formose, deren Anhydrid der Zellulose isomer ist. Das Anhydrid bildet sich bei Behandlung von Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ mit Kalkwasser:

$$2\,(CH_2O)_3 \rightarrow (CH_2OH)_2 - C\,(OH) - CH\,(OH) - CO - CH_2OH$$

(Formose).

Die Bildung der Zellulose muß man sich also in ähnlicher Weise durch eine allmähliche Kondensation des Aldehyds unter gleichzeitiger Anhydrisierung erklären. $(CH_2O)_6 \longrightarrow C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Der einfachste Kern $C_6H_{10}O_5$ polymerisiert sich dann unter dem kondensierenden Einfluß des Formaldehyds zu einem Komplex $(C_6H_{10}O_5)n$, in dem die Zahl n sehr groß (etwa 30—40) ist. Durch Hydrolyse mittels chemischer Agentien, kann man der Zellulose wieder Wasser zuführen und erhält so Hydrozellulose oder Formose resp. deren Isomeres, die Lävulose. Außerdem kann sich aber Zellulose auch in der Pflanze durch molekulare Umwandlung aus Stärke, mit der sie isomer ist, bilden. Da es nun eine große Anzahl isomerer Stärken gibt, so bestehen auch zahlreiche Zelluloseabarten, die sich durch die Größe ihres Polimerisationsfaktors n und in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden. So ist z. B. der Zelluloseextrakt der Bierhefe in Kupferammoniak unlöslich, während sich Baumwolle glatt darin löst. So wird auch die Beschaffenheit der Zellulosearten je nach dem Organismus, der sie hervorbringt, stark wechseln, wie es ja zwischen der harten Zellulose der Kerne der Steinfrüchte und beispielsweise der weichen, elastischen der Baumwolle eine ganze Reihe von Uebergangsstufen gibt. Im folgenden verbreitet sich dann der Verfasser über die Rohmaterialien der Zelluloseester und deren Eigenschaften.

K.

Das Formiat der Zellulose. (Le Caoutchouc et la Guttapercha, **10,** S. 6897 u. f., 1913.)

A. Du Bosc: Die Zelluloseazetate und die Rolle des Kampfers als Lösungsmittel. (Le Caoutchouc et la Guttapercha, **10,** S. 7011—7013, 1913.) Auszug über das Thema aus den „Forschungen über Zellulose" von Croos u. Bevan.

G. Noyer: Die Viskosität und die Azetatzellulosen. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **10,** S. 7009—7011, 1913.)

Bei der Verarbeitung der organischen Zelluloseester, wie z. B. bei der Filmfabrikation und der Herstellung von künstlichen Fäden und Lacken spielt die Bestimmung der Viskosität eine sehr große Rolle, da sie erkennen läßt, wann die Lösungen die für den jeweilig vorliegenden Zweck geeignete Beschaffenheit haben. Zur Messung dieser physikalischen Konstanten verwendet man verschiedene Apparate, je nachdem ob es sich um Lösungen geringen oder großen Zelluloseestergehaltes handelt. Für schwache Lösungen von einem Gehalt von etwa 2—3% auf 100 Teile Lösungsmittel kann man sich der Ausflußviskosimeter bedienen, wie sie z. B. zur Viskositätsmessung an Oelen verwendet werden. Das Prinzip dieser Apparate besteht darin, daß man die Zeit mißt, die ein bekanntes Volumen der zu prüfenden Lösung braucht, um durch eine Oeffnung bekannten Durchmessers zu fließen. Die Temperatur wird in allen Fällen konstant gehalten. Oft wird dann das erhaltene Ergebnis noch in eine einzige Zahl übergeführt, indem man die Zeit, die die zu prüfende Lösung zum Ausfluß benötigte, durch die Zeit dividiert, die das gleiche Volumen einer Flüssigkeit braucht, die man als Vergleichsmaß festgesetzt hat. Hierfür dient entweder Wasser oder das reine Lösungsmittel, das zur Herstellung der Zelluloseesterlösung verwendet wurde. Indem man so immer unter gleichen Bedingungen arbeitet, erhält man vergleichbare Ergebnisse, die eine Schätzung der Viskosität der verschiedensten Lösungen gestattet. Bei Nitrozellulose verwendet man gewöhnlich Azeton als Lösungsmittel. In diesem Falle wird also dann die Viskosität des reinen Azetons als Vergleichsmaß genommen und alle Messungen werden darauf bezogen. In der Lack-

fabrikation verwendet man meist eine Mischung von 65% Amylazetat und 35% Benzin als Lösungsmittel für Nirozellulose usw. Bei derartigen Versuchen mit Ausflußviskosimetern müssen die Lösungen vollständig von Luftblasen befreit werden, was sich am besten erzielen läßt, wenn man das gefüllte Viskosimeter einige Augenblicke unter einen Rezipienten stellt. Für Lösungen mit hohem Zelluloseestergehalt sind Ausflußviskosimeter ungeeignet, da sich die engen Oeffnungen leicht verstopfen. In solchen Fällen werden die Viskosimeter von Cochius oder Andes oder dasjenige nach Viktor Henry verwendet. Das Prinzip des Viskosimeters nach Cochius beruht darauf, daß man die Zeit mißt, die eine Luftblase braucht, um eine bestimmte Länge einer mit der zu prüfenden Lösung gefüllten, graduierten Röhre zu durchlaufen. Im allgemeinen gibt man der Blase einen Volumen von etwa 2 ccm und läßt sie durch einen Hahn in die Röhre eintreten. Das Ergebnis wird dann ebenfalls mit demjenigen des Versuches mit dem reinen Lösungmittel verglichen. Das Viskosimeter nach Viktor Henry beruht darauf, daß man eine polierte Stahlkugel eine bestimmte Länge einer mit der zu prüfenden Lösung gefüllten, graduierten Röhre durchlaufen läßt, und die dazu nötige Zeit mißt. Da aber die Zeiten selbst bei sehr viskosen Lösungen nur klein sind, so ist man gezwungen, dem Viskosimeter eine Länge von etwa 2 m zu geben. Das Verhältnis der so gefundenen Zeit zu derjenigen, die die gleiche Kugel zum Durchlaufen einer gleichen Strecke der Standartlösung braucht, gibt dann ein Maß der Viskosität. An Stelle der Luftblase beim Cochius-Viskosimeter kann man auch einen Schwimmer aus Glas von bestimmten Volumen verwenden.

Die Viskositätsmessungen werden stets bei konstanter Temperatur (17,5° oder 25°) ausgeführt, da eine Temperatursteigerung oder -erniedrigung einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Viskosität der Lösungen hat. Bei Zellulosexanthogenaten nennt man Viskositätsfaktur eine willkürliche Zahl, die man erhält, indem man die Zahl der Gramme Ester, die in 100 ccm Lösung enthalten sind, mit den bei der Viskositätsmessung erhaltenen Zahlen multipliziert. Bei Nitrozellulosen wirkt die Art, wie die Nitrierung geleitet wurde, stark anf die Viskosität ein; was von Worden eingehend bearbeitet worden ist. Für Azetatzellulosen konnte Gutsch feststellen, daß sich die Viskositätsverhältnisse mit den verschiedenen Katalysatoren, die mit dem Essigsäureanhydrit verwendet wurden, ändern. K.

H. Barthélemy: Die Messung der Viskosität und die Zelluloseester. (Le Caoutchouc et la Guttapercha, **10,** p. 7202 bis 7213, 1913).

Der Verfasser berichtet eingehend über die verschiedenen Methoden der Viskositätmessungen bei Zelluloseestern.

G. Noyer: Der Kampferersatz bei Azetatzellulosen. (Le Caoutchouc et la Guttapercha, **10,** S. 6999 u. f., 1913.)

Zur Einführung der Azetatzellulose in die industrielle Praxis war es nötig, ein festes oder gleichsam feste Lösungsmittel zu finden, das beim Mischen mit einem flüssigen eine Lösung oder besser Gelatinierung der Azetatzellulose gibt, ähnlich derjenigen, die man mit Nitrozellulose und Kampferspiritus erhält. Kampfer besitzt aber gegenüber Zelluloseazetaten selbst in ätherischer Lösung nicht die Eigenschaften, die seine Verwendung bei Nitrozellulosen so wertvoll macht. Bekannt ist nun, daß Nitroglyzerin auf Nitrozellulose lösend wirkt und daß diese Mischungen bemerkenswerte plastische Eigenschaften besitzen. So lag es nahe für Azetatzellulosen die entsprechenden Glyzerinester die Azetine auf ihre Eigenschaften gegen Azetatzellulosen zu prüfen. Tatsächlich erwiesen sich diese als vorzügliche Plastifizierungsmittel, so daß ihr Gebrauch die Herstellung unentflammbarer Zelluloide gestattete, die dieselben Eigenschaften besitzen, die das gewöhnliche Zelluloid zu einem so brauchbaren Material machen. Ferner ergab sich nach den Versuchen des Verfassers, daß diese Eigenschaften nicht nur die Essigsäureester, sondern auch die Ameisensäureester des Glyzerins besitzen und zwar ist dem letzteren der Vorzug zu geben, da sie sich leichter und zu niedrigerem Preise herstellen lassen. Da nun die Azetatzellulosen ihrer vorzüglichen Eigenschaften wegen die Nitrozellulosen immer mehr verdrängen werden, so ist anzunehmen, daß die Glyzerinester mehr und mehr die Stelle des Kampfers einnehmen werden.

Das Glyzerin ist infolge seiner 3 Alkoholgruppen fähig. drei Essigsäureester zu liefern. Der Monoester entsteht, wenn man Glyzerin im Ueberschuß mit Essigsäure auf 200° erhitzt; der Diester wird erhalten. wenn man die Mengenverhältnisse umkehrt und einen Ueberschuß an Säure verwendet. Der Triglyzerinester endlich bildet sich, wenn man den Mono- oder Diester mit einem neuen Säureüberschuß erhitzt. In Wirklichkeit bilden sich natürlich immer Gemische von Di- und Triester. Zur Reinigung wird die überschüssige Säure durch Alkali gebunden und dann werden die Ester mit Aether aufgenommen und durch Verdampfen des Aethers die Isolierung derselben bewirkt. Die Essigsäureglyzerinester sind Flüssigkeiten, die sich besonders im luftverdünnten Raum öfters ohne Zersetzung destillieren lassen. Bei zu hoher Temperatur und bei schlecht geleiteter Destillation entsteht jedoch durch Zersetzung des Glyzerins Acrolein. Da nun bei der Bildung der Glyzerinester organischer Säuren Wasser entsteht, das auf die gebildeten Ester verseifend wirkt und die Reaktion eventuell umkehrt, so muß ein wasserentziehendes Mittel zugesetzt werden. Schwefelsäure ist dazu ungeeignet, da ihre Anwendung zu gemischten Estern führt. Man gebraucht vielmehr für den besonderen Zweck der Essigsäureester getrocknetes Natriumazetat, Silberazetat und vor allem Bleiazetat. Ferner lassen sich aber die Essigsäureester des Glyzerins auch durch doppelten Umsatz aus den Salzsäureestern des Glyzerins und beispielweise Bleiazetat erhalten. Diese Herstellung wird besonders für die Triester häufig verwendet. Im weiteren verbreitet sich dann der Verfasser über die Eigenschaften und günstigsten Bildungsbedingungen der einzelnen Essigsäureglyzerinester und Ameisensäureglyzerinester. K.

H. Barthélemy: Ueber die Bestimmung der Anilide in Zelluloiden. (Le Caoutchouc et la Guttapercha. **10,** S. 7117—7118, 1913.)

Bei der vom Verfasser (Le Caoutchouc et la Guttapercha, Oktober 1912) veröffentlichten kolorimetrischen Methode zur genauen Bestimmung des Aectanilids in Zelluloiden, macht sich die Intensität der Färbung der durch folgende Kuppelung erhaltenen Lösungen unangenehm bemerkbar:

$$C_6H_5N = N - Cl + C_{10}H_5 \begin{cases} OH\ (2) \\ SO_3Na\ (6) \\ SO_3Na\ (8) \end{cases} \longrightarrow$$

$$C_6H_5N = N - C_{10}H_4 \begin{cases} OH\ (2) \\ SO_3Na\ (6) \\ SO_3Na\ (8) \end{cases} + HCl.$$

Indem man aber die erhaltenen Lösungen im geeichten Gefäß auf $^1/_{50}$ oder selbst $^1/_{100}$ verdünnt, läßt sich die Empfindlichkeit der Methode beträchtlich vermehren. Obgleich die orange Farbe, die bei der Kuppelung von Diazobenzolchlorhydrat mit β-Naphtholdisulfonsaurem Natrium (2, 6, 8) entsteht, in wässriger Lösung von Salzsäure oder Natronlauge nicht merklich angegriffen wird, so ist es trotzdem zweckmäßig, daß man sich mit blauem Lackmuspapier davon überzeugt, daß die Flüssigkeiten nur schwach sauer sind. Neben Azetanilid können aber auch noch andere Anilide verwendet werden. In allen diesen Fällen ist eine Trennung nach der Wasserdampfdestillation in alkalischer Lösung möglich. da die Säure des betreffenden Anilids als Natriumsalz im Destillationskolben zurückbleibt, während Anilin und Kampfer in die Vorlage übergehen. Methylazetanilid würde dann Methylanilin und Aethylazetanilid Aethylanilin liefern. Beide sind aber sekundäre Basen und können also keine Diazoderivate liefern. Es würde also erst nötig sein, durch Erhitzen auf 300° ihre molekulare Umlagerung nach folgender Gleichung zu bewirken

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} \rangle NH = H_2N_{(1)} - C_6H_{4(4)} - R.$$

Die Nitrosierung der sekundären Base verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} \rangle NH + NO \cdot OH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} \rangle N \cdot NO + H_2O.$$

Das Nitrosoderivat verursacht aber keine Störung der Bestimmung des Azetanilids.

Um Aethylazetanilid, Methylazetanilid und Azetanilid in einem Zelluloid nachzuweisen, führt man die Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Natron- oder Kalilauge aus, trennt die Basen vom Kampfer in der vom Verfasser bereits früher angegebenen Weise (Le Caoutchouc et la Guttapercha, Oktober 1912) und versucht sie zu charakterisieren.

Man fügt zu einem aliquoten Teil der Lösung eine klare Chlorkalziumlösung. Eine auftretende Purpurfärbung, die in braun übergeht und auf Zusatz von Schwefelammon rot wird, zeigt die Gegenwart von Anilin an Diese Färbung entsteht nicht mit Aethyl- und Methylanilin. Gesichert wird dieses Ergebnis noch durch einen Diazotierungsversuch. Endlich ist dann noch das Chlorhydrat des Anilin in Aether unlöslich, während die Chlorhydrate des Aethyl- und Methylanilins löslich sind. Die ätherische Lösung wird filtriert, verdampft und getrocknet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und in Gegenwart von etwas Salzsäure der Einwirkung von $NaNo_2$ unterworfen. So liefert Methylanilin Methylphenylnitrosamin $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle N - NO$, das leicht krystallisiert, rotbraun gefärbt ist und bei + 15° C. schmilzt. Mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt gibt es eine kirschrote Flüssigkeit, die nach Verdünnen und Zufügen eines Ueberschusses von Pottasche prächtig blau wird. Alkoholische Salzsäure verwandelt es in das isomere Nitrosomethylanilin $NO \cdot C_6H_4 - NHCH_3$, das grünblau krystallisiert und bei 118° schmilzt. Das Chlorhydrat des Aethylanilin gibt ebenfalls mit $NaNO_2$ ein Nitroderivat $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle N \cdot NO$, aber die Reaktion liefert außerdem Phenol, Aethylnitrat unter Entweichen von Stickstoff. Das Nitrosoäthylamin ist ein gelbliches Oel mit Bittermandelgeruch. Es gibt wie alle Nitrosamine die Liebermannsche Reaktion. K.

Ch. Baskerville und H. S. Riederer: Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel. (Le Caoutchouc et la Guttapercha, **10,** S. 6879 u. f., 1913.)

In einer Reihe von Industriezweigen ist der Tetrachlorkohlenstoff mit ausgezeichneten Resultaten als Ersatz für Benzin zu Extraktionszwecken eingeführt worden. Sein Hauptvorteil liegt in seiner Unentflammbarkeit und darin, daß seine Dämpfe mit Luft gemischt nicht explosiv sind. Durch den Gebrauch nicht brennbaren Materials stellen sich dann aber die Prämienkosten für Feuerversicherung bedeutend niedriger und außerdem kommen kostspielige Sicherheits-

apparate in Wegfall. Fernerhin ist der Tetrachlorkohlenstoff eine einheitliche Substanz, die sich durch einfache Destillation zurückgewinnen läßt, während bei Gemischen die teurere fraktionierte Destillation angewendet werden muß. Ein weiteres Erfordernis für Extraktionsmittel ist, daß es vollkommen flüchtig ist und dem Stoffe, der extrahiert wurde, oder zu extrakieren war, keinen ihm nicht zukommenden Geruch gibt. So hat man z. B. gefunden, daß Knochenfett, das man mit Tetrakohlenstoff erhalten hatte, an Qualität bedeutend höher stand als mit Petroläther extrahiertes. Tetrachlorkohlenstoff löst Fette, Harze und Oele so leicht wie Benzin. Auch gefriert er nicht bei den Temperaturen eines mittleren Winters, da sein Gefrierpunkt bei —24,7° liegt. Hinsichtlich der physiologischen Wirkungen beim Einatmen hat man gefunden, daß Tetrachlorkohlenstoff quantitativ weniger aktiv ist als Benzin. Sein Siedepunkt liegt bei 78°, also niedriger als derjenige der Petroleumfraktionen, die gewöhnlich verwendet werden (70—120°). Seine Dichte ist 1,63 und er besitzt so gleich Schwefelkohlenstoff den Vorzug, schwerer als Wasser zu sein. Diesen Vorteilen stehen aber auch gewisse Nachteile gegenüber. Zunächst ist sein Preis momentan für Extraktionszwecke ziemlich hoch. Auch greift er Eisen und Kupfer besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit an, so daß man mit Blei oder Zinn ausgekleidete Gefäße verwenden muß. Absolut trockener Tetrachlorkohlenstoff besitzt diesen Nachteil nur in sehr geringem Masse. Pichou und Truchelnt behaupten, daß er sich unter Auftreten von HCl zersetzt und daß man diese Zersetzung durch Zusatz von 1—5 pCt. Terpentinöl oder anderer Kohlenwasserstoffe vermeiden kann, die eine große Affinität für Sauerstoff haben. Baskerville und Hamor fanden, daß sich reiner Tetrachlorkohlenstoff oxydiert. Phosgen wird aus ihm im Lichte gebildet und diese Zersetzung wird durch Salz- oder Schwefelsäure beschleunigt. Am Schlusse der Veröffentlichung machen die Verfasser Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse von Asphalten, Bitumen, Azetat- und Nitratzellulose, Kautschuk etc. in Tetrachlorkohlenstoff. K.

Bücher-Besprechungen.

Les Caoutchoucs Artificiels par L Ventou-Duclaux. Ingenieur au Laboratoire d'essais de l'A. C. F. Paris, H. Dunod et E. Pinat, Editeurs 1912. Oktav 114 Seiten.

Das vorliegende Buch ist wohl aus dem Bestreben der Verleger entstanden, Interessenten in Frankreich Gelegenheit zu geben, sich auf der so plötzlich zu einer eignen Wissenschaft angewachsenen Kautschukchemie schnell zu informieren. Herr Ventou Duclaux hat sich dieser Mühe unterzogen und ein kurzes Büchlein verfaßt, welches auf Vollständigkeit keinen Anspruch erheben kann. Er betrachtet die Kautschukchemie lediglich vom Standpunkt französischer Patentanmeldungen und berücksichtigt diejenigen anderer Länder kaum oder gar nicht. Es liegt hierin eine große Ueberschätzung der Stellung der französischen Patente. Da die meisten Patentanmeldungen zuerst in Deutschland und England auf diesem Gebiete gemacht worden sind und erst in zweiter Linie in Frankreich eingereicht wurden, gewinnt man so ein ganz schiefes Bild von der historischen Entwicklung. Darnach würde z. B. die Badische Anilin- und Sodafabrik die Priorität vor den Elberfelder Farbenfabriken besitzen.

Ich könnte noch mehrere nicht unwesentliche Ausstände erheben, es hieße jedoch die Wichtigkeit des Büchleins überschätzen, wollte man sich ausführlicher damit befassen. Irgend etwas, welches anderswo nicht schon besser oder ausführlicher behandelt worden wäre, habe ich nicht entdecken können. Darauf hingewiesen sei noch, daß der Verfasser die leidige französische Nachlässigkeit gegenüber fremdländischen Namen nicht überwinden konnte. so liest man Elberferd, Willstalter statt Willstätter, Hoffmann statt Hofmann, Standinger statt Staudinger. Der Name des Unterzeichneten wird ständig mit einem Akzent versehen, Harriès, was bisher in französischen Zeitschriften nicht üblich war und wogegen ganz entschieden Einspruch zu erheben ist. C. Harries.

„Der Manihot-Kautschuk. Seine Kultur, Gewinnung und Präparation." Von **A. Zimmermann.** (Jena 1913, Verlag Gustav Fischer.)

Ein gediegenes und wohldurchdachtes Werk liegt in diesem Buche vor uns. Die reichen Erfahrungen, die der bekannte Gelehrte Professor Dr. A. Zimmermann, der Direktor des Kaiserl. Biolog. landwirtschaftlichen Instituts in Amani, im Laufe seiner langjährigen Tätigkeit zu sammeln Gelegenheit hatte, sind in diesem Buche in sorgfältiger Weise geordnet niedergelegt. Dabei merkt man aus jeder Zeile, daß der Verfasser auch die gesamte moderne Kautschukliteratur vollkommen beherrscht. Das Buch gliedert sich in 21 Abschnitte, und zwar: Beschreibung der verschiedenen Kautschuk liefernden Arten und Varietäten, die verschiedenen Manihot-Arten an ihren natürlichen Standorten, der Anbau in den verschiedenen Ländern, die Variabilität und Zuchtwahl, die Kultur von Manihot Glaziovii, die Kultur der anderen Manihot-Arten, Schädlinge und Krankheiten, die Milchsaftgefäße und der Milchsaft, die Zusammensetzung des Milchsaftes, der Austritt des Milchsaftes bei Verwundungen, die Entstehung des Milchsaftes, die Funktion des Milchsaftes, die Entstehung des Rohkautschuks aus dem Milchsaft, die Kautschukgewinnung bei Manihot Glaziovii, die Kautschukgewinnung bei anderen Manihot-Arten, die Untersuchung des Kautschuks, das Klebrigwerden des Kautschuks, die Farbe des Kautschuks, die Präparation des Kautschuks, die Erträgnisse und die Rentabilität der Pflanzungen, die anderweitige Verwendung der Kautschukbäume.

Für den Botaniker, Kautschukkonsumenten, Kolonialfreund, Kautschukchemiker ist dieses Buch eine wertvolle Bereicherung.

Dr. R. Ditmar.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. 262832 vom 25. 7. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Leverkusen b. Köln und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Monochlorbutylenglykoläther. Es wurde gefunden, daß beim Behandeln von 1.3-Butylenglykol mit konzentrierter wässriger Salzsäure der Monochlorbutylenglykoläther entsteht, der wahrscheinlich die Konstitution

$$CH_3 . CHCl . CH_2 . CH_2 . O . CH_2 . CH_2 . CH . OH . CH_3$$

besitzt. Der neue Körper soll zur Darstellung von Erythren Verwendung finden. Es wird z. B. 1 Teil 1.3-Butylenglykol mit 4—5 Teilen konzentrierter (40 %iger) wässriger Salzsäure geschüttelt. Unter Erwärmung scheidet sich allmählich ein Oel ab. Man schüttelt 12 Stunden, neutralisiert mit Soda, sättigt mit Kochsalz und extrahiert mit Aether oder Benzol. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhält man den Monochlorbutylenglykoläther in guter Ausbeute als farblose, wohlriechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 82—87° bei 18 mm Druck. S.

D. R.-P. 262884 vom 26. 7. 1912, Zus. z. D. R.-P. 241895. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Leverkusen b. Köln und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Das Verfahren des Hauptpatents besteht darin, daß man Cyklohexanol oder seine Homologen bei Temperaturen über 500° zersetzt. Diese Zersetzung verläuft nun wesentlich besser und ohne Bildung von Nebenprodukten, wenn man, anstatt wie in den Beispielen des Hauptpatents angegeben, einer Eisenröhre oder eines mit Eisenspänen gefüllten Porzellanrohres andere Reaktionsgefäße benutzt, die aus Quarz, Platin, Silber usw. bestehen und in denen die Verwendung unedler Materialien wie Eisen, Nickel usw. vermieden ist. Man kann die Reaktion auch im Vakuum oder unter Zusatz indifferenter Verdünnungsmittel ausführen. Es werden z. B. 100 Teile Cyklohexanol durch eine rotglühende Quarzröhre schnell hindurchdestilliert. Es entwickelt sich ein Gas, das große Mengen Erythren enthält. Zugleich gewinnt man etwa 40 Proz. des angewandten Materials unverändert zurück und kann es von neuem einsetzen. Irgendwelche Verschmierung tritt nicht ein, die Ausbeute an Erythren erreicht 40—50 Proz. der Theorie. S.

D. R.-P. Nr. 262553 vom 21. III 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Zyklopentan, dessen Homologe und Derivate werden bei Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung befördernden Mitteln, bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck, in Gegenwart oder Abwesenheit von indifferenten, als Verdünnungsmittel wirkenden Gasen mit Hilfe von heißen Kontaktkörpern oder heißen Flächen zersetzt und aus den so erhältlichen Gasgemischen wird das Erythren abgeschieden. Es wird z. B 1-Methylzyklopentanol (3) in Dampfform durch ein von außen zur dunklen Rotglut erhitztes Kupferrohr geleitet. Im Innern der glühenden Zone des Rohres befindet sich ein Silberdrahtnetz. Die Spaltung erfolgt momentan unter lebhafter Gasentwicklung. Die gebildeten Gase enthalten bedeutende Mengen Erythren. Es können noch verwendet werden Methylzyklopentan, Dimethylzyklopentane oder -pentanole oder andere Alkyl-, Aryl-, Alkyloxy- oder Halogenderivate oder Gemische dieser Körper. S.

D. R-P. Nr. 263055 vom 10. II. 1910. Aktieselskabet Lignum in Kastrup b. Kopenhagen. Verfahren zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus Hölzern z. B. Juniperusarten, um diese zur Verarbeitung auf Bleistifte oder für sonstige Zwecke geeignet zu machen. Viele Holzarten, insbesondere die für die Bleistiftherstellung, auf die hier beispielsweise Bezug genommen wird, verwendeten sogen. Bleistiftzedern (Juniperusarten) enthalten ätherische Oele und Harze, welche beim Polieren der Bleistifte einen ungünstigen Einfluß ausüben, ein Uebelstand, der sich auch bei der Verwendung des Holzes zu anderen Zwecken, so zur Herstellung von Musikinstrumenten, bemerkbar macht. Zufolge der Erfindung werden diese störenden Oele und Harze dadurch entfernt, daß man das Holz den überhitzten Dämpfen flüchtiger Lösungsmittel, wie Alkohol, Benzol, unterwirft, die mit ätherischen Oelen beladenen Dämpfe sodann kondensiert, das Kondensat zwecks Gewinnung der flüchtigen Bestandteile des Holzes erforderlichenfalls unter Vakuum verdampft und die Dämpfe wieder in den Extraktor zurückführt. Der Extraktor und auch die Hölzer können während der Extraktion erhitzt werden. Das vorliegende Verfahren wird ausgeführt wie folgt: Man bringt das Holz in luftdicht schließende Apparate und läßt das Lösungsmittel, also Alkohol, Benzol o. dgl., nicht in flüssigem, sondern in dampfförmigem, überhitztem Zustand einwirken. Der Dampf dringt in alle Poren und Zellen des Holzes ein und entfernt dadurch die darin enthaltenen löslichen bzw. flüchtigen Stoffe. Das Verfahren hat den Vorteil, daß mit wesentlich geringeren Mengen an Lösungsmitteln gearbeitet



werden kann, so daß sich auch die Kosten für die Durchführung des Verfahrens erheblich verringern. Anstatt bei gewöhnlichem Druck zu arbeiten, kann vor Beginn der Behandlung des Holzes mit den Dämpfen die Luft aus dem Behälter entfernt werden. Man kann auch die Behandlung des Holzes mit den Dämpfen bei vermindertem Druck durchführen. Auch kann m n, um ein vorzeitiges Kondensieren der Dämpfe zu verhindern, den Behälter und das darin befindliche Holz während des Absaugens der Luft und erforderlichenfalls auch während der Behandlung des Holzes mit den Dämpfen in geeigneter Weise erhitzen. Die mit den löslichen Bestandteilen des Holzes beladenen Dämpfe werden zwecks Gewinnung der ersteren gekühlt, unter Vakuum eingedampft und sodann von neuem in den Kreislauf des Verfahrens eingeführt. K.

Französisches Patent Nr. 453435. Eugenio Goloro ns. Verfahren zur Holzimprägnierung. Man wendet einen mit Sicherheitsventilen versehenen Imprägnierzylinder, ein Hilfsgefäß für Kreosot, ein erhöhtes Holzreservoir und einen Dampfstrahlluftsauger an. K.

Französisches Patent Nr. 454443. René Paul Gabriel Buzat. Verfahren und Vorrichtung zum Wiedergewinnen von dem Kautschuk beigemischtem Benzin. Der Kautschuk wird erhitzt und die Benzindämpfe kondensiert. K.

Französisches Patent Nr. 454670. Verfahren, um die das Holz zerstörenden, lebenden Parasiten zu vernichten. Man imprägniert das Holz mit einer Lösung eines Doppelaluminates von Zink und Alkali. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 60093. Heinrich Lindemans in Triebes (Reuß). Verfahren zum Konservieren von Holz. Das Holz wird nach vorheriger Entlüftung mit einer wässrigen Lösung von Barium- oder Strontiumpolysulfid unter Druck behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59518. Albert Schleiffer in Wien. Verfahren zur Extraktion von Harzen aus Rohkautschuk durch Behandlung mit Phenol oder Kresolen. Man verwendet ein Gemisch von Phenol oder Kresol mit anderen bekannten Harzlösungsmitteln, zum Zwecke, den Grad der Einwirkung auf den Kautschuk der Natur und Empfindlichkeit desselben entsprechend zu regulieren. K.

Belgisches Patent Nr. 253945. E. Berl in Brüssel. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen mittels Schwefelsäure und zur Erzeugung von Zelluloseprodukten aus solchen Lösungen. Das Verfahren besteht in der Anwendung von stark gekühlter Schwefelsäure mit einem Gehalt von 60—77°. S.

Belgisches Patent Nr. 251128. O. Müller in Köln. Verfahren zur Herstellung viskoser Zelluloselösungen. Man mischt durch Rühren Kupfersalze mit einer Lösung von Kochsalz, die Glyzerin enthält und behandelt die Mischung mit Ammoniak und Aetzalkalien. S.

Belgisches Patent Nr. 253353. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern der Zellulose. Die in Azeton unlöslichen Azetylzellulosen werden durch Hitze in in Azeton lösliche Produkte umgewandelt. S.

Belgisches Patent Nr. 253516. Dr. C Ruder & Co. in Wandsbeck. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Camphen und Isobornylazetat mit Hilfe von Pinenchlorhydrat oder öligen Gemischen, die dies enthalten. Die genannten Stoffe werden mit einer Fettsäure und fettsaurem Zink erhitzt. Nach der Entchlorung wird ein zweites Salz der entsprechenden Säure so zugesetzt, daß alles bei der Reaktion gebildete Zinkchlorid in fettsaures Zink zurückverwandelt wird. S.

Belgisches Patent Nr. 254511. Th. Chandelon. Verfahren zur Wiedergewinnung der Alkohol- und Aetherdämpfe aus der Luft von Fabrikräumen. Man benutzt Chlor-, Brom- und Nitroderivate aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt höher als 100° liegt. S.

Belgisches Patent Nr. 254421. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von 1-3-Butylenglykol. Man reduziert Aldol elektrolytisch in saurem Medium. S.

Belgisches Patent Nr. 254591. L Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Aethern der Zellulose und ihrer Derivate. Man ersetzt den Hydroxylwasserstoff der Zellulose durch Alkoholradikale nach den für die Herstellung von Aethern geeigneten Methoden. S.

Belgisches Patent Nr. 254537. Vereinigte Kunstseidefabriken A. G. in Kelsterbach a. M. Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose. Die nitrierte Masse wird unmittelbar nach der Nitrierung mit gekühlter Säure gewaschen. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1057284. Karl Kamillo Schmidt und Martin Kleinstück in Dresden. Verfahren zur künstlichen Färbung von Hölzern. Die nicht ganz trockenen Hölzer werden bei erhöhter Temperatur der Einwirkung eines gasförmigen, färbenden Stoffes (Ammondämpfe) in Gegenwart eines hygroskopischen Stoffes (Kalk) ausgesetzt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-P. Nr. 263350 vom 4. III. 1913. Camillo Melhardt in Starnberg. Verfahren zur Gewinnung von Harzen, insbesondere Erdharzen, aus natürlichen Harzgemengen und Rohharzen. Die Rohharze. z. B. Stocklack, Steinkohlen-, Schwel- oder harzhaltiger Generatorteer, Montanwachs werden in Schwefelsäure von 60° Bé aufgenommen und aus den erhaltenen Lösungen werden die Harze durch nachfolgende Verdünnung ausgeschieden. K.

D. R.-P. Nr. 263405 vom 25. I. 1912. Adrien Pinel in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Pflanzengummis oder Pflanzenschleimes aus den Körnern des Johannisbrotbaumes. Die Körner werden in der Wärme (bei 80—100° C.) mit einer Lösung von Borax in Alkalilauge entschält. Zweckmäßig werden alsdann die entschälten Körner vor dem Vermahlen mit einer Boraxlösung behandelt, damit sie spröde und wasserunlöslich werden. Die vermahlene Masse wird nach der Entfernung des Boraxüberschusses durch Auswaschen mit Wasser mit Invertzucker versetzt, um sie wieder löslich zu machen. K.

Britisches Patent Nr. 5346/1912. Frederik Kimberley Loewenthal in Kimberley (Südafrika). Masse zum Reparieren der Innenschläuche von Pneumatiks. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Kalk, Ton und Pfeifenton oder einem anderen feinen Ton. Die zerkleinerte Masse wird mit Wasser angerührt. K.

Britisches Patent Nr. 28408/1912. Lootens & Company und Gaston Schinckus in Brüssel (Belgien). Verfahren zur Herstellung eines eine Luftkammer undurchdringbar machenden Produkts. Es werden zunächst Glukose und Glyzerin innig vermischt, dann werden Harz und Gummiarabikum bis zum Flüssigwerden erhitzt und sodann mit Naphtha und pulverisiertem Kork versetzt. Hierauf werden beide Produkte gemischt und dem Ganzen Talkum und Wasser zugemischt. K.

Französisches Patent Nr. 17134 (1. Zusatz zu Patent Nr. 436297). Perkins Glue Company. Man mischt Stärke mit Alkali und Wasser und zwar von solcher Temperatur und in solcher Menge, daß die Stärke nicht quellen kann. K.

Französisches Patent Nr. 17135 (2. Zusatz zum Patent Nr. 436297). Perkins Glue Company. Man unterwirft die kolloidale Lösung von Stärke, Alkali und Wasser einem langen Rühren. K.

Französisches Patent Nr. 453426. The Gum Tragasol Supply Company. Verfahren zur Herstellung schleimartiger Produkte. Man entzieht Getreidekörnern mit Hilfe geeigneter Mittel die darin enthaltenen Farbstoffe und dann die Gummisubstanz. K.

Französisches Patent Nr. 454952. Michael Hensel. Vorrichtung zum Kochen und Erhitzen des Leimes. In dem Deckel eines Erhitzungsgefäßes sind Oeffnungen zum Einsetzen konischer Leimtöpfe angebracht. K.

Französisches Patent Nr. 454379. Ago Lederkitt-Industrie G. m. b. H. Flüssiger Leim zum Leimen von Leder. Der Leim besteht aus einer mit einer organischen Säure (Oxalsäure) versetzten Zelluloidlösung (in Azeton). K.

Französisches Patent Nr. 453393. Louis Collardon. Verfahren zur Herstellung neuer Kondensationsprodukte aus Phenol oder Kresol. Man mischt die Kondensationsprodukte von Phenolen oder Kresolen und Formaldehyd oder Paraformaldehyd mit Hilfe geeigneter mechanischer Vorrichtungen mit Zelluloseestern, erhitzt und fügt noch Kautschuk oder dergl. zu. K.

Französisches Patent Nr. 454895. Oskar Küthemann. Verfahren zur Herstellung einer isolierenden, klebenden und Mauern u. dgl. dichtenden Masse. Man klärt Trinidadasphalt mit Paraffin, setzt Leinöl zu, kocht und kühlt ab, kocht nochmals und setzt Sikkativ zu. K.

Französisches Patent Nr. 454082. Société Deuniel & Co. Isolierendes und undurchlässiges Material. Man mischt Holzkörner mit Mineral- oder Pflanzenteer. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59676. Heinrich Berglar in Köln a. Rh. Kleb- und Anstrichmittel. Das Mittel ist durch einen Gehalt an Hefe gekennzeichnet. Es besteht z. B. aus Preßhefe und Natriumhydroxyd. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent Nr. 454061. L. Leduc, H. Jacquemin und die Société anonyme des Soieries de Maransart. Verfahren zur Fällung von Viskose für die Erzeugung künstlicher Seidenfäden, von Films und anderen Produkten aus regenerierter Zellulose. Cross und Bevan haben gezeigt, daß Kochsalz Alkalizellulosexanthogenat aus wässriger Viskoselösung fällt, ohne es zu zersetzen. Hierauf ist ein Verfahren zur Reinigung roher Viskose aufgebaut worden. Kochsalz ist aber noch niemals, auch nicht nach Zusatz von irgend einer starken oder schwachen Säure, zum Fällen von Viskose für die Herstellung von Fäden, Films usw. benutzt worden. Die bekannten Verfahren verwenden zum Fällen von Viskose besonders Ammoniaksalze, Schwefelsäure und Salz oder die sauren Salze wie Bisulfate. Andere Verfahren empfehlen den Zusatz von Glukose, Sulfiten usw. zu besonderen Zwecken. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Fällbad aus einem anderen Salze als Ammoniaksalz und einer anderen starken Mineralsäure als Schwefelsäure. Eine besonders geeignete Mischung ist die folgende: 9 Liter konzentrierte Kochsalzlösung und 1 Liter konzentrierte Salzsäure des Handels mit 3—4 Proz. freier Chlorwasserstoffsäure (30 bis 40 Proz. H Cl? d. Ref.) Die Salzsäure hat vor der Schwefelsäure große Vorteile infolge ihrer Flüchtigkeit. Sie wirkt weniger zerstörend



auf die Apparate, die Kleider und die Personen, auf die sie während der Bearbeitung der Seide spritzt. Sie erleichtert ferner das Waschen der Seide, zerstört nicht die noch säurehaltige Seide beim Trocknen an der Luft oder bei höherer Temperatur und ist endlich nicht teuerer als Schwefelsäure. An Stelle des Kochsalzes können alle löslichen Alkalisalze verwendet werden, ferner Erdalkali- und sogar Schwermetallsalze, Chloride, Sulfate und andere und besonders die Salze und Oxyde, die sich in Chloride in Gegenwart von Salzsäure umwandeln. Das Fällbad darf nur schwach erhitzt werden. Die verhältnismäßig niedere Temperatur verhindert die rasche Entwicklung von Gasen wie Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure und es wird so ein glatter, glänzender und fester Faden erhalten. Eine vorherige Reinigung der rohen Viskose ist nicht unbedingt erforderlich, die Viskose muß aber eine geeignete Zusammensetzung haben, die in weiten Grenzen schwanken kann. Z. B. kann die Viskose enthalten 60—70 kg NaOH auf 100 kg Zellulose und 10—12 kg Zellulose in 100 kg Viskose. Die mit dem Kochsalz-Salzsäurebade gefällten Fäden zeigen durch die Zersetzungsprodukte der Viskose eine ziegelrote Farbe, die an Stärke noch zunimmt, wenn man die Fäden einige Zeit an der Luft stehen läßt. Um diese Unreinigkeiten zu entfernen, ist es vorteilhaft, die Fäden durch ein zweites Bad von derselben Zusammensetzung zu nehmen wie das erste. Trotzdem das erste Bad allmählich schwächer wird, ist der Faden doch immer genügend koaguliert, ehe er zu der Spule, dem Haspel oder einer anderen Aufwickelvorrichtung gelangt. Das zweite Bad wird nur wenig schwächer und verunreinigt sich nur wenig. Es kann daher später als erstes Bad dienen. Das erste Bad kann übrigens durch Zusatz von Salzsäure nach dem Abfiltrieren oder Dekantieren der Unreinigkeiten verwendet werden. S.

Französisches Patent Nr. 454011. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films oder Platten. Für die Herstellung eines Fällbades für Viskoselösungen für die Herstellung geformter Gebilde ist es vorteilhaft, diejenigen Säuren allein oder mit ihren Salzen anzuwenden, die mit dem Natron der Viskose zerfließliche Salze bilden. Man verwendet als Salz, welches die Einwirkung der Säure verstärken soll, nicht Sulfate, sondern z. B. das Natronsalz der gewählten Säure. Als billige Säuren sind zu nennen besonders die nicht flüchtien Säuren der Fettreihe, z. B. Milchsäure und Glykolsäure. Fügt man z. B. zu 1 Liter einer gesättigten Natriumlaktatlösung 140 g Milchsäure, so erhält man ein für die Fällung von Viskose geeignetes Bad, welches für das Zentrifugenspinnverfahren vorteilhaft ist und gestattet, die Fäden mit genügender Schnelligkeit abzuspulen. Das Fällbad wird erhitzt angewendet. Die weitere Behandlung des gefällten Fadens geschieht nach bekannten Verfahren. S.

Französisches Patent Nr. 453652. C. Shrager und R. D. Lance. Verfahren zur Herstellung von Viskose- und Nitrozellulosekunstseide. Bekanntlich hat die Nitrozellulose- und die Viskosekunstseide den Nachteil, in trockenem und besonders in feuchtem Zustande weniger widerstandsfähig zu sein als die Naturseide. Die vorliegende Erfindung bezweckt, diesen Seiden eine höhere Widerstandsfähigkeit zu geben und sie damit für viele Verwendungen geeignet zu machen, die ihnen jetzt verschlossen sind. Das Verfahren der Erfindung besteht darin, daß man den Seiden Metallresinate, besonders Zink- oder Magnesiumresinat oder das Gemisch beider zusetzt. Der Zusatz dieser Metalle zu Balsamen oder Gummiharzen erhöht ihren Schmelzpunkt gewaltig. So erhöht ein Zusatz von 4 Proz Zinkoxyd den Schmelzpunkt eines Kolophoniums von 70 auf 125°, ein Zusatz von 8 Proz. von 70 auf 170°, Temperaturen, die die Anwendung von Temperaturen von 100° gestatten, ohne daß die Seide in schädlicher Weise weich wird. In der Kälte verhindern die Resinate, daß die Seiden von Wasser durchdrungen werden und erhalten ihnen eine große Festigkeit. Sie machen die Seiden unangreifbar beim Waschen mit Seife oder Alkalikarbonaten. Die Metallresinate können den Viskose- oder Nitrozelluloselösungen in jedem Verhältnis zugesetzt werden, da sie jedoch Härtemittel sind und den behandelten Produkten die Elastizität nehmen, so ist es erforderlich, daß der Zusatz an Resinaten 20 Proz. nicht übersteigt, damit das Endprodukt eine genügende Weichheit besitzt. Will man mehr Resinat anwenden und doch weiche Produkte erzielen, so muß man den Mischungen oxydierte trocknende Oele und besonders Stearin oder besser Elaidin oder ein Gemisch dieser drei Stoffe zusetzen. Erhöht man den Resinatzusatz, besonders den von Aluminiumresinat, ohne gleichzeitig diese eben genannten Stoffe zuzusetzen, so erhält man zelluloidartige Körper, die das Zelluloid in vielen Anwendungsformen vertreten können. Die Resinate werden in folgender Weise hergestellt: man löst Harze, Balsame oder Gummiharze oder Gemische dieser Körper in Schwefelkohlenstoff oder Aether, je nachdem man das Resinat Viskose oder Nitrozellulose zusetzen will, setzt dann Oxyde oder Hydroxyde von Zink oder Magnesium oder Gemische beider in der für das Endprodukt geeigneten Menge zu, und rührt dann bis zur Lösung. Der Schwefelkohlenstoff, der das oder die Resinate enthält, dient zur Auflösung der Alkalizellulose in der üblichen Weise, ebenso dient der resinathaltige Aether nach Mischung mit Alkohol, Benzol oder Azeton zur Auflösung der Nitrozellulose. Der Zusatz von Zink- oder Magnesiumresinat oder des Gemisches der beiden, von Aluminium- oder Wolframresinat hat selbst in geringen Mengen (0,5 Proz.) die Wirkung, dass er die Brennbarkeit der Produkte, die mit Nitrozellulose hergestellt sind, herabsetzt und die Denitrierung fast oder ganz entbehrlich macht. Das Spinnen der mit Resinat* versetzten Viskose erfolgt in denselben Bädern wie bei gewöhnlicher Viskose. Das mit Resinat versetzte Kollodium wird an der Luft wie gewöhnliches Kollodium versponnen. Für die Herstellung der Viskose ist es vorteilhaft, statt wässriges Alkali alkoholisches Alkali für die Herstellung der Alkalizellulose zu verwenden. Die Reaktion verläuft in derselben Weise und schneller, die Lösung der resinathaltigen Alkalizellulose in Schwefelkohlenstoff vollzieht sich leichter S.

Französisches Patent Nr. 454811. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. und E. Bronnert. Verfahren zur Herstellung von Fäden oder Kunstprodukten mittels einer ammoniakalischen Kupferoxydzelluloselösung. Man weiß, daß eine konzentrierte Natronlauge besonders in der Wärme ein Fällmittel für Gebilde aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung ist. Auch schwächere Natronlaugen, bis zu 5 Proz., wirken noch fällend und geben zunächst Kupfernatronzellulose. Die Schnelligkeit der Fällung ist natürlich um so geringer, je schwächer der Gehalt des Fällbades an Alkali ist. Dies ist ein Uebelstand für das Spinnen, denn der Faden kann dann natürlich nur viel langsamer aufgewickelt werden. Wendet man noch schwächeres Alkali an, so erhält man keine vollkommene Fällung, man hat aber eine Natronlauge unter 5 Proz. anwenden können, wenn man geeignete Transportvorrichtungen benutzte, eine konzentrierte Kupferzelluloselösung verwendete und die koagulierten Produkte mit einer konzentrierteren Lauge oder einer Säure nachbehandelte. Es ist dies das sogenannte Streckspinnverfahren. Es ist ferner bekannt, daß man durch Zusatz löslicher Salze zur Natronlauge eine entsprechende schwächere Lauge verwenden kann. Es wurde nun gefunden, daß man durch Natriumlaktat oder Natriumglykolat, zwei außerordentlich leicht löslichen Salzen, den Gehalt des Fällbades an Aetzalkali beträchtlich herabsetzen kann, ohne daß die fällende Wirkung des Bades vermindert wird. Verwendet man das Bad bei höheren Temperaturen, z. B. 50—70°, so erhält man mit einer Natronlauge von nur 2½ Proz. direkt Fäden von solcher Festigkeit, daß sie sich mit derselben Schnelligkeit aufspulen lassen wie Fäden, die mit konzentrierter Natronlauge gefällt sind. Mit einer so schwachen Natronlauge allein wäre dies unmöglich. Man löst z. B. in 100 ccm einer konzentrierten Natriumlaktatlösung 2,5 g Aetznatron, erhitzt auf 50° und preßt in die Lösung durch Kapillarröhrchen von geeignetem inneren Durchmesser (0.16—0.22 mm) die Kupferzelluloselösung. Die erhaltenen Fäden werden aufgewickelt. Beim nachfolgenden Waschen mit Wasser zur Entfernung der Natronlauge nehmen die Fäden nicht die türkisblaue Färbung an, die für das auf der Faser sich ausscheidende Kupferhydroxyd charakteristisch ist und die sich z. B. zeigt, wenn man Natronlauge allein oder Natronlauge und Kochsalz anwendet. Die Fäden werden vielmehr klar grünblau, als wenn man konzentrierte Natronlauge und Zucker verwendet hätte. Diese Wirkung des Natriumlaktats erklärt sich dadurch, daß es durch seine Phenolhydroxylgruppe im Stande ist, der Kupferzellulose einen Teil ihres Kupfers zu entziehen, wie es Zucker, Glukose und Glyzerin tun und es in Form von Hydroxyd in das Waschwasser überzuführen. Das zurückbleibende Kupfer ist in Form einer homogenen festen Lösung von vollkommener Durchsichtigkeit und klar blauer Farbe vorhanden. Man kann mit gleichem Erfolge die Salze anderer Oxysäuren, z. B. von Glykolsäure, Weinsäure oder Zitronensäure in konzentrierten Lösungen anwenden, wenn man verhältnismäßig wenig Aetznatron zufügt. Nach vollkommener Entkupferung durch Säure hat man weiße Produkte von bemerkenswertem Glanze und großer Festigkeit und Elastizität. Die Verwendung der Salze der Oxysäuren schließt die Mitverwendung anderer Stoffe wie Zucker usw. nicht aus. Man kann die oxysauren Salze auch der Spinnlösung oder der Spinnlösung und dem Fällbade zusetzen. Man kann die Lösung auch so herstellen, daß man Kupferlaktat, -glykolat usw. in Ammoniak löst, dann eine äquivalente Menge Aetzalkali zusetzt und schließlich die Zellulose einträgt. S.

Belgisches Patent Nr. 254219. Vereinigte Glanzstofffabriken A. G. und E. Bronnert in Elberfeld und Mülhausen. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden oder anderer Produkte mit Hilfe einer Lösung von Zellulose in Kupfer. Man benutzt eine Natronlauge, die zu schwach ist, allein die Koagulation zu bewirken, z. B. eine Lauge von 2½ Prozent, und sättigt sie mit Salzen von Oxysäuren. S.

Belgisches Patent Nr. 253454. Vereinigte Glanzstofffabriken A. G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films oder Platten. Man läßt eine Viskoselösung durch ein erhitztes Fällbad gehen, das man erhält, wenn man Milchsäure oder Glykolsäure zu einer Lösung eines Salzes derselben Säure setzt. S.

Belgisches Patent Nr. 253398. M. Denis in Mons. Verfahren und Einrichtung zum Durchstoßen und elektrischen Reinigen der Spinndüsen für künstliche Seide. Der feine Kanal der Spinndüse wird von einem Funken von geeigneter Dauer und Kapazität durchschlagen, der durch Schmelzen, Verbrennen oder Verflüchtigen die Fremdkörper zerstört, die den Kanal verstopfen. S.

Belgisches Patent Nr. 253537. L. Leduc, H. Jaquemin und Société anonyme des soieries de Maransart in Maransart und Couture-Saint-Germain. Verfahren zum Fällen von Viskose für die Herstellung von künstlicher Seide, Films und anderen Produkten aus regenerierter Zellulose. Das Fällbad besteht aus einer Lösung eines Metallsalzes, das kein Ammoniaksalz ist und aus einer starken Mineralsäure, die nicht Schwefelsäure ist. S.

Belgisches Patent Nr. 253139. Firma K. Kuttner in Pirma (? Fa. Fr. Küttner in Pirna? D. Ref.). Verfahren zur Herstellung von Kunstseidefäden mit Hilfe von Viskose. Die Bobinen mit den darauf gewickelten Fäden werden in der wässerigen Lösung eines sauren Salzes in Rotation versetzt. S.

Belgisches Patent Nr. 253805. A.-G. Lointier in Brüssel. Einrichtung zur direkten und kontinuierlichen Wiedergewinnung der Lösungsmittel bei der Herstellung künstlicher Seide oder ähnlichen Fabrikbetrieben. Die Einrichtung besteht darin, daß auf der ganzen Oberfläche der bearbeiteten Produkte die Luft- oder Flüssigkeitsmenge verteilt und dann wieder weggenommen wird, die gerade notwendig ist, um die Lösungsmittel zu verdampfen. Die Organe des Spinnstuhles für die Seide sind in einen Kasten mit Glasscheiben eingeschlossen. S.

Belgisches Patent Nr. 253831. A.-G. Lointier in Brüssel. Verfahren zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel oder flüchtigen Produkte bei der Herstellung künstlicher Seide oder in anderen Industrien. Das Verfahren beruht auf der Anwendung der Milchsäure oder ihrer Derivate. S.

Belgisches Patent Nr. 253706. L. Monty in Paris. Verfahren zur Herstellung von Spinndüsen für künstliche Seide. Die Spinndüsen sind aus Gold oder Platin, welches durch Metallisierung mit Ueberzügen versehen ist, die gegen chemische Einflüsse widerstandsfähig sind, z. B. Gold oder Blei S

Belgisches Patent Nr. 254161. E. Tiele in Berlin-Halensee. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. Die Bildung der Fäden geschieht in Aetzkalilauge von weniger als 5 Prozent Alkali, die mit Salzen, Alkoholen und analogen neutralen, wasserlöslichen Stoffen versetzt ist S.

Belgisches Patent Nr. 252405. Vereinigte Kunstseidefabriken in Kelsterbach a. M. Verfahren zur Herstellung sehr glänzender Fäden, Films und analoger Produkte aus Viskose. Man setzt 1—5 Prozent Schwefelsäure zu gesättigter Salzlösung. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. Nr. 263109 vom 16. IX. 1909. Dr. Fritz Pollak in Berlin. Verfahren zur Herstellung unlöslicher Massen aus Phenolen und Formaldehyd. Läßt man nach dem Verfahren von Kleeberg (Ann. d. Chemie Bd. 273, S. 283) 40 prozentige Formaldehylösung bei Gegenwart von Säuren auf Phenole einwirken, so bedarf es relativ bedeutender Säuremengen, um eine Kondensation einzuleiten. Die dann erfolgende Reaktion verläuft exotherm, und die entstandenen löslichen Zwischenprodukte gehen unmittelbar in die harten Endprodukte über. Da die Masse ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so findet im Innern eine bedeutende Wärmeentwicklung statt, wodurch rote Farbkörper gebildet werden. Gleichzeitig findet eine starke Verdampfung des Wassers und des Formaldehyds statt, deren Dämpfe die Masse blasig auftreiben. Die entstehenden unlöslichen Massen sind daher für technische Zwecke nicht verwendbar. Bringt man dagegen Phenole auf Lösungen von Formaldehyd, die stärker als 40prozentig sind, in Gegenwart geringerer Mengen von Säuren zur Einwirkung, daß hierbei zunächst weiche, isolierbare, zur Verarbeitung geeignete Zwischenprodukte entstehen, die dann durch Hitze gehärtet werden, so resultieren brauchbare Produkte. Zweckmäßig verarbeitet man die als Zwischenprodukte entstehenden undurchsichtigen löslichen Harze im flüssigen oder festen Zustande gleichzeitig mit anderen neutralen Füllmaterialien und führt sie in das unlösliche Endprodukt über. Beispiel: 70,5 Teile Phenol, 42 Teile Paraform, 13,5 Teile Wasser und 0,6 Teile Phenolsulfosäure von 5 pCt. werden im Oelbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Sobald sich das harzige Kondensationsprodukt abgeschieden hat, wird das vorhandene Wasser bei 95 – 90° verdampft und die Masse hierauf in Formen gefüllt und bei Temperaturen von 75 100° im Verlaufe mehrerer Stunden gehärtet. Die Masse ist an der Oberfläche, dort wo die Luft Zutritt hatte, rot gefärbt, im Innern aber weiß und vollkommen dicht. Sie ist gut bearbeitbar, läßt sich gut sägen, bohren, stanzen, feilen usw. und besitzt gute Festigkeit und Zähigkeit. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Mannheim. Die Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik in Mannheim-Neckarau schreibt uns:

„In Nr. 17 Ihres Blattes vom 1. September 1913 bringen Sie folgende Notiz: »Die A. G. Mannheimer Kunstseidefabrik hat ihren Betrieb stillgelegt und 300 Arbeiter entlassen.« Eine derartige Gesellschaft existiert nicht, vielmehr sind wir hier die einzige Fabrik, welche Kunstseide herstellt. Wir haben weder Arbeiter entlassen, noch irgendwelche Einschränkung unserer Fabrikation vorgenommen, vielmehr führen wir unsere Kunstseidefabrikation mit den uns auch seither zu Gebote stehenden Mitteln uneingeschränkt weiter fort.“

Wir bedauern, die unrichtige Notiz, welche einer Tageszeitung entnommen war, gebracht zu haben und stellen den Sachverhalt wie vorstehend richtig. Es kann sich selbstverständlich nicht um die Rheinische Gummi- und Celluloidfabrik in Mannheim-Neckarau handeln, da dieselbe zu den größten Betrieben des Großherzogtums Baden gehört und Weltruf genießt — Ueber die von ihr unter der Bezeichnung „Perlseide“ hergestellte Kunstseide teilt uns die Firma noch mit, daß die Seide neben den rühmenswerten Chardonnet-Qualitätseigenschaften große Vorzüge besitze, als sehr leichtes spezifisches Gewicht und außerordentliche Reinheit; besonders bei dem Karbonisierverfahren für Luftspitzen werde dieselbe belobt; der Kunstseidebetrieb der Rheinischen Gummi- und Celluloidfabrik nehme daher von Jahr zu Jahr größere Ausdehnung an.

Gesetze und Verordnungen.

Der Entwurf des neuen deutschen Patentgesetzes Von Dr. Geißler. Unterm 11. Juli ds. Js. ist im deutschen Reichsanzeiger der vom Reichsamt des Innern ausgearbeitete Entwurf eines neuen Patentgesetzes veröffentlicht worden, um weiteren Kreisen Gelegenheit zur Meinungsäußerung über die damit vorgeschlagenen Neuerungen zu geben.

Betrachten wir den Entwurf näher, so erkennen wir ohne weiteres, daß er gegenüber dem zur Zeit geltenden Patentgesetz (vom 7. April 1891) eine überaus stattliche Anzahl von Neuerungen aufweist. Nur wenige der bisherigen Bestimmungen sind gänzlich unverändert geblieben und gewinnt man daher den Eindruck, daß man mit diesem Entwurfe den wichtigsten Forderungen der interessierten Kreise entsprechen will und die im Laufe der Zeit aufgetretenen Uebelstände des derzeitigen Patentgesetzes zu beseitigen beabsichtigt.

Vorausgeschickt sei, daß man von dem Grundsatz der vorgängigen Prüfung der Patentanmeldungen nicht abgegangen ist und daher auch nach den §§ 1 und 2 des Entwurfes Patente nur für neue, d. h. in den Druckschriften der letzten hundert Jahre nicht beschriebene oder im Inlande nicht offenkundig benützte Erfindungen, die eine gewerbliche Verwertung gestatten, erteilt werden. Die Prüfung der Erfindung auf Neuheit unterliegt der Prüfungsstelle (dem Prüfer) im Patentamt (§ 21, § 29, § 30, § 31, § 33, § 34).

Eine wesentliche Neuerung ist die, daß gegenüber dem geltenden Recht die Rechte des Erfinders an seine Erfindung hervorgehoben sind. So lautet § 3: Auf die Erteilung des Patents hat der Erfinder Anspruch. Unter mehreren Erfindern steht der Anspruch demjenigen zu, der die Erfindung zuerst bei dem Patentamt angemeldet hat. Ist die Erfindung in einem Betriebe gemacht und auf bestimmte Personen als Erfinder nicht zurückzuführen, so ist derjenige als Erfinder anzusehen, für dessen Rechnung der Betrieb verwaltet wird.

In dem Verfahren vor dem Patentamt gilt der Anmelder als Erfinder . . . . . .“

Weiter schreibt § 4 vor „der Erfinder kann von demjenigen, welcher ohne Erfinder zu sein, die Erfindung angemeldet hat, verlangen, daß er die Anmeldung ihm überträgt oder sie zurücknimmt. Er kann, wenn die Anmeldung zum Patent geführt hat, von dem Patentinhaber verlangen, daß er ihm das Patent überträgt oder dem Patentamt gegenüber auf das Patent verzichtet. Der Anspruch ist ausgeschlossen, wenn er nicht vor Ablauf eines Jahres nach der Bekanntmachung des Patentes (§ 37) durch Klage geltend gemacht ist.

Unter mehreren Erfindern steht der Anspruch auf Uebertragung demjenigen zu, der zuerst zu Kenntnis des Patentamts bringt, daß er Klage erhoben hat.“

§ 5. „Der Anmeldung des Erfinders steht die Anmeldung eines anderen, der nicht Erfinder ist, nicht entgegen, wenn der Erfinder vor Ablauf eines Jahres nach der Bekanntmachung des Patents (§ 37) die Anmeldung bewirkt hat. Auch wird in diesem Falle die Neuheit der Erfindung nicht dadurch berührt, daß sie nach der früheren Anmeldung in öffentlichen Druckschriften beschrieben oder im Inlande offenkundig benützt ist.“

§ 6. „Der Erfinder hat Anspruch darauf, daß er bei Erteilung des Patents und in den Veröffentlichungen des Patentamts als Erfinder genannt wird. Die Zustimmung dessen, dem das Recht aus der Anmeldung oder aus dem Patent zusteht, ist erforderlich. Die Zustimmung ist dem Patentamt gegenüber zu erklären; sie ist unwiderruflich.

Der Erfinder, dessen Erfindung ein anderer, der nicht Erfinder ist, angemeldet hat, kann von demjenigen, dem das Recht aus der Anmeldung zusteht, verlangen, daß er die Zustimmung erteilt. Der Anspruch ist ausgeschlossen, wenn er nicht vor Ablauf eines Jahres nach der Bekanntmachung des Patents (§ 37) durch Klage geltend gemacht ist.“

§ 10. „Die Ansprüche des Erfinders, der in einem gewerblichen Betriebe angestellt ist, gehen, soweit nichts anderes vereinbart ist, auf den Unternehmer über, wenn die Erfindung ihrer Art nach im Bereiche der Aufgaben des Unternehmens liegt und die Tätigkeit, die zu der Erfindung geführt hat, zu den Obliegenheiten des Angestellten gehört; ausgenommen sind die in § 6 bezeichneten Ansprüche.

Der Angestellte kann, wenn das Patent erteilt ist, von dem Unternehmer eine Vergütung verlangen. Ist über Art und Höhe der Vergütung weder durch Bemessung des Gehalts oder Lohnes noch sonst eine Vereinbarung getroffen, so

bestimmt darüber der Unternehmer nach billigem Ermessen. Die Bestimmung erfolgt durch Erklärung gegenüber dem Angestellten; die Vorschriften des § 315 Abs. 3 des Bürgerlichen Gesetzbuches finden Anwendung.

Ist vereinbart, daß dem Angestellten keinerlei Vergütung für künftige Erfindungen zustehen soll, die auf den Unternehmer übergehen, so kann sich dle Unternehmung hierauf nicht berufen.

Die Betriebe, Anstalten, Anlagen und dergleichen. welche unter der Verwaltung des Reichs, eines Bundesstaats, einer Gemeinde oder eines Gemeindeverbandes stehen, sind als gewerbliche Unternehmen im Sinne des Abs. 1 nicht anzusehen."

Mit diesen Bestimmungen wird dem Wunsche, dem Urheber einer Erfindung sein Recht werden zu lassen, nachgekommen.

Eine weitere wichtige Neuerung ist aus § 11 zu ersehen, gemäß welchem das Patent fünfzehn Jahre dauert von der Veröffentlichung der Anmeldung an. Bisher rechnete die fünfzehnjähriga Patentdauer vom Tage der Anmeldung an. Damit ist einer Kürzung der Patentschutzdauer durch eine eventuelle Verzögerung der Prüfung vorgebeugt.

§ 12 bestimmt, daß für das Patent mit Beginn jedes Jahres der Dauer bei dem Patentamt eine Gebühr zu zahlen, die für die ersten fünf Jahre je fünfzig Mark beträgt und weiterhin jedes Jahr um fünfzig Mark steigt .....

Dem Anmelder oder Patentinhaber, der seine Bedürftigkeit nachweist, kann das Patentamt die Gebühren für die ersten drei Jahre bis zum Beginne des vierten Jahres stunden. Gestundete Gebühren sind erlassen, wenn das Patent innerhalb der ersten vier Jahre erlischt."

Bisher waren für die ersten fünf Jahre 530 Mk. zu zahlen, während nach dem Entwurf für diese Zeit 250 Mk. zu zahlen sind. Die Gebühren betrugen nach dem geltenden Gesetz für 15 Jahre 5280 Mk., jetzt für die gleiche Zeit 3500 Mk.

Es hat also nach dem Entwurf eine erhebliche Herabsetzung der Jahresgebühren stattgefunden, eine Erleichterung, die dem wirtschaftlich schwachen Erfinder insbesondere während der ersten fünf Jahre der Patentdauer zugute kommen soll. Das Gleiche gilt von der Stundung der Jahresgebühren bis zum Beginne des vierten Jahres (bisher nur bis zum Beginne des dritten Jahres).

§ 13. Die erste Jahresgebühr ist innerhalb der Frist von zwei Monaten nach der Veröffentlichung der Anmeldung (§ 21) zu zahlen und wird zurückerstattet, wenn die Anmeldung zurückgenommen oder das Patent versagt wird .....

„Die weiteren Jahresgebühren sind innerhalb der Frist von zwei Monaten nach dem Beginne jedes Jahres zu zahlen; wird das Patent erst nach Ablauf eines Jahres von der Veröffentlichung der Anmeldung an erteilt, so sind die Gebühren für die bereits vollendeten Jahre und das begonnene Jahr innerhalb der Frist von zwei Monaten, nachdem der Patentsucher von der Erteilung benachrichtigt worden ist, zu zahlen. Nachträglich ist die Zahlung nur unter Zuschlag von zehn Mark und nur bis zum Ablauf des dritten Monats nach der Fälligkeit zulässig.....

Bisher sind die Jahresgebühren innerhalb einer Frist von sechs Wochen, nach dem Entwurf innerhalb einer Frist von zwei Monaten zu zahlen. Mit Zuschlag von zehn Mark hatte man nach den ersten sechs Wochen bisher nochmals sechs Wochen Frist zur Bezahlung der weiteren Jahresgebühren, jetzt mit Zuschlag noch einen Monat Frist.

Eine weitere Neuerung besteht darin, daß ein Patent wegen widerrechtlicher Entnahme nicht mehr nichtig geklagt werden kann. Ueberhaupt ist die Prüfung der widerrechtlichen Entnahme einer Erfindung (auch im Einspruchsverfahren) nach dem Entwurf nicht mehr Sache des Patentamts.

§ 16 bestimmt: „Verweigert der Patentinhaber einem anderen die Erlaubnis zur Benützung der Erfindung auch bei Angebot einer angemessenen Vergütung und Sicherheit, so kann, wenn die Erteilung der Erlaubnis im öffentlichen Interesse geboten ist, dem anderen die Befugnis zur Benutzung zugesprochen werden (Zwangslizenz). Die Befugnis kann eingeschränkt erteilt und von Bedingungen abhängig gemacht werden.

Wesentliche Veränderungen bringt der Entwurf bezüglich der Organisation des Patentamts.

Zunächst bestimmt § 18, daß dem Patentamt neben der Erteilung, der Erklärung der Nichtigkeit und der Zurücknahme der Patente auch die Erteilung von Zwangslizenzen (§ 16) zustehen soll.

Gemäß § 20 des Entwurfes werden im Patentamt gebildet:

1. Prüfungsstellen für die Patentanmeldungen.

Diese Prüfungsstellen werden von einem ständigen technischen Mitglied (dem Prüfer) wahrgenommen (§ 21), dem ein bestimmtes Gebiet der Technik zur Bearbeitung zugewiesen wird und der selbstständig die Patentanmeldungen und die Patente erteilt.

Nach dem geltenden Gesetz gibt es Vorprüfer, die gleichzeitig Mitglieder der Anmeldeabteilung sind. Die Patente werden von der Anmeldeabteilung erteilt. Es ist also die erste Instanz der selbstständig auch Patente erteilende und Anmeldungen zurückweisende Prüfer, wodurch eine Vereinfachung des Geschäftsganges, eine straffe gesammelte Art der Prüfung und eine erhebliche Beschleunigung des Verfahrens (der ersten Instanz) erhofft wird. Wird ein Prüfer abgelehnt, so entscheidet die Patentabteilung (§ 21).

2. Patentabteilungen für die die (erteilten) Patente betreffenden und anderen nicht gesetzlich besonderen Stellen zugewiesenen Angelegenheiten, insbesondere für die Eintragungen und Löschungen der Patente in der Patentrolle (§ 27).

Diese Patentabteilungen haben also nur in rechtlichen und verwaltungsgeschäftlichen Fragen zu entscheiden und bestehen (§ 21) aus dem Vorsitzenden und den Prüfern der ihr zugewiesenen Gebiete der Technik. Für ihre Beschlüsse ist die Mitwirkung von drei Mitgliedern erforderlich.

3. Ein Senat für die Anträge auf Erklärung der Nichtigkeit und auf Zurücknahme von Patenten sowie Erteilung von Zwangslizenzen (Nichtigkeitssenat).

Dieser Senat entscheidet (§ 21), soweit das Gesetz nicht anders bestimmt, in der Besetzung von fünf Mitgliedern und besteht aus zwei rechtskundigen und drei technischen Mitgliedern.

4. Senate für die Beschwerden (Beschwerdesenate).

Die Beschwerdesenate bestehen aus einem rechtskundigen und drei technischen Mitgliedern. Die Mitwirkung von drei Mitgliedern genügt für Beschlüsse, durch welche nicht über eine gemäß § 35 eingelegte Beschwerde oder über einen gemäß §§ 15, 16 gestellten Antrag entschieden wird.

§ 35 besagt, daß der Patentsucher gegen einen Zurückweisungsbeschluß (des Prüfers) oder der Patentsucher oder der Einsprechende gegen einen Erteilungsbeschluß (des Prüfers) Beschwerde einlegen kann. Gebühr 50 Mk. Wird die Beschwerde abgewiesen, so kann der Patentsucher (§ 36) innerhalb eines Monats nach der Zustellung die Entscheidung des Beschwerdesenats in der Besetzung von fünf Mitgliedern (Vollsenat) durch schriftlichen Antrag anrufen. Wird die Entscheidung des Vollsenats nicht angerufen, erhält der Patentsucher von der Beschwerdegebühr (50 Mk.) 20 Mk. zurück.

Es kann also über die Beschwerde des Patentsuchers in zwei Abschnitten entschieden werden.

Außer den bisher schon vorhandenen ordentlichen und nebenamtlichen Mitgliedern des Patentamts können gemäß § 19 auch bisher nur durch Gesetzesnovellen zulässige Hilfsmitglieder nach Bedarf beschäftigt werden.

Nach Vorschrift des § 22 wird endlich im Patentamt noch ein großer Senat gebildet, der aus dem Präsidenten oder seinem Vertreter (einem Direktor), vier rechtskundigen und vier technischen Mitgliedern besteht. Bei diesem großen Senat ist die Entscheidung einzuholen, wenn in einer grundsätzlichen Frage ein Beschwerdesenat von der Entscheidung eines anderen Beschwerdesenats oder des großen Senats abweichen will. Die Entscheidung dieses Senats ist in der jeweiligen Frage bindend.

Bezüglich des Verfahrens in Patentsachen sieht der Entwurf folgende Neuerungen gegenüber dem geltenden Gesetz vor.

Die Anmeldegebühr beträgt 50 Mk. (bisher 20 Mk.). Die §§ 29 und 30 betreffen das Prüfungsverfahren durch den Prüfer und sind im wesentlichen den geltenden Bestimmungen für die Vorprüfung und die Prüfung durch die Anmeldeabteilung gleich, mit dem Unterschied, daß dem Prüfer jetzt die Vorprüfung und die Zurückweisung der Anmeldungen, die Erteilung und Versagung der Patente obliegt.

§ 33 bestimmt, daß als Einspruchsgebühr 20 Mk. zu zahlen sind, die dem obliegenden Einsprechenden zurückzuerstatten sind. Ferner bestimmt das Patentamt (der Prüfer) nach eigenem Ermessen, inwieweit die Kosten des Verfahrens den Beteiligten (Patentsucher od. Einsprechenden) zur Last fallen.

§ 35 betrifft das Beschwerdeverfahren (siehe oben unter Beschwerdesenat).

Eine wichtige Neuerung behandelt § 38.

Im Falle des § 15 Nr. 1 (das Patent wird wegen mangelnder Neuheit für nichtig erklärt) ist von einer Nichtigkeitserklärung, die nach Ablauf von fünf Wochen nach der Bekanntmachung des Patentes (§ 37) beantragt ist, abzusehen, wenn der Patentinhaber die geschützte Erfindung offenkundig ausgeführt hat, bevor der Antrag gestellt ist.

Damit soll die Allgemeinheit dazu angehalten werden, daß sie das Patent, sobald es im Verkehr bekannt wird, auf seine Gesetzmäßigkeit prüft und eventuell die Berichtigung eines bei der Erteilung begangenen Fehlers (durch Nichtigkeitsantrag) herbeiführt.

Die Nichtigkeitsgebühr beträgt 100 Mark (bisher 50 Mk.), von denen 50 Mk. zurückerstattet werden, falls das Verfahren ohne Entscheidung in der Sache beendet wird.

Die Berufungsgebühr gegen eine Entscheidung der Nichtigkeitsabteilung bei dem Reichsgericht beträgt (§ 42) 300 Mk. Diese Gebühr soll den Gerichtskostenvorschuß ersetzen und wird in keinem Falle zurückerstattet, wird aber auf die reichsgerichtlichen Kosten angerechnet. Frist für die Einlegung der Berufung, die beim Patentamt schriftlich einzulegen und zu begründen ist, beträgt 2 Monate (bisher 6 Wochen).

Weiterhin bringt § 43 eine sehr dankenswerte Neuerung. Er lautet: „Wer durch Naturereignisse oder andere unabwendbare Zufälle verhindert worden ist, eine Notfrist (Erklärung auf den Vorbescheid [§ 30], Beschwerdefrist wider den Patentsucher, Frist zum Zahlen der Beschwerdegebühr, Frist zum Anrufen des Vollsenats [§ 36], Berufungsfrist und Frist zum Zahlen der Berufungsgebühr [§ 42]) innezuhalten, ist auf Antrag wieder in den vorigen Stand einzusetzen.



Die Wiedereinsetzung ist innerhalb der Frist von zwei Wochen nach dem Wegfall des Hindernisses bei dem Patentamt schriftlich zu beantragen. Nach Ablauf von drei Monaten seit dem Ende der versäumten Notfrist kann die Wiedereinsetzung nicht mehr beantragt werden. Der Antrag muß die Tatsachen angeben, auf die er gestützt ist, und die Mittel, um die Tatsachen glaubhaft zu machen; innerhalb der zweiwöchigen Frist ist die versäumte Handlung nachzuholen. Ueber den Antrag beschließt die Stelle, die über die nachgeholte Handlung zu beschließen hat (Prüfer, Beschwerde- oder Nichtigkeitssenat). Wird der Antrag von der Prüfungsstelle abgelehnt, so ist innerhalb der Frist von zwei Wochen nach der Zustellung des Beschlusses die Beschwerde zulässig."

Fristen, von denen Erlangung oder Wahrung eines Patentes abhängen, sind dennoch keine Notfristen.

Bezüglich der Ahndung der Rechtsverletzungen bestimmt § 49: „Die Landesjustizverwaltung kann für den Bezirk eines Oberlandesgerichtes oder für die Bezirke mehrerer Oberlandesgerichte oder mehrerer Landgerichte ein Landgericht als Gericht für erfinderrechtliche Streitigkeiten bezeichnen.

§ 52. Als Buße kann bis zu 20000 Mk. erkannt werden. Es folgen dann noch verschiedene Schluß- und Uebergangsbestimmungen.

Technische Notizen.

Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viskose. (B. Borzykowski in Charlottenburg. Deutsche Patentanmeldung B. 69990 vom 26. November 1912.

Nach bekannten Verfahren wird Viskose durch Lösungen von Säuren bezw. von Mineralsalzen in fester Form als Fäden, Films usw. abgeschieden. Diese Produkte sind aber unvollkommen und entsprechen nicht allen Anforderungen: sie werden mit der Zeit meistens trübe, brüchig, verlieren den Glanz und lassen sich nicht mehr gleichmäßig anfärben, was durch die Zerfallprodukte der Zelluloseexanthogenate unter gleichzeitiger Ablagerung des Schwefels im Innern des Fadens verursacht wird. Diesen Uebelsand hat man zu beseitigen versucht, indem man den üblichen Fällbädern mehrwertige Alkohole, wie Glukose, auch Fettsäuren in beträchtlichen Mengen zusetzte, oder die Kunstprodukte mit schwefelbildenden Salzen nachbehandelte.

Die Grundlage der vorliegenden Erfindung bildet die überraschende Beobachtung, daß durch Zusatz von organischen Nitrosobasen wie z. B. p-Nitroso-Dimethyl- bezw. Diaethylanilin usw. oder deren Salzen zu den für Viskose üblichen Fällungsmitteln, wie z. B. Alkali-chloriden, -Sulfaten usw. in neutraler oder saurer Lösung, technisch äußerst wertvolle Eigenschaften der herzustellenden Produkte erzielt werden. Bereits ein geringer Zusatz des Nitrosokörpers zu dem kalten oder warmen Fällbad verhindert den zur Abscheidung des Schwefels führenden Abbau der Zellulosexanthogenate, indem er sie vor der Oxydation schützt und das ausgefällte Gebilde, sei es Faden oder Film usw. zeichnet sich bereits im nassen, rohen Zustande durch einen hohen Glanz, Durchsichtigkeit und große Festigkeit aus.

Beim Spinnen der Viskose kann man die Fäden direkt nach dem Verlassen des obigen zirkulierenden Fällbades auf Spulen oder Haspeln laufen lassen, die in einem schwachalkalischen, z. B. Schwefelnatriumbad rotieren, wobei die Entschwefelung eintritt, gleichzeitig die oben genannten Basen aus der Lösung abgeschieden, an der Oberfläche der Fäden zu Amidobasen z. B. p-Amidodimethyl- bzw. Diaethylanilin usw. reduziert werden und als solche fortgesetzt eine Schutzschicht bilden. Zugleich verhindern sie das Zusammenkleben der Kapillarfäden, wodurch ein Gespinnst von feinem Seidengriff erzielt wird. Beim Nachbehandeln mit verdünnten Säuren bildet sich Zellulosehydrat und zugleich gehen die Amidobasen als Salze in Lösung. Die letzten können nach Anreicherung der Säurebäder als wertvolle Nebenprodukte wiedergewonnen werden.

Die nach diesem Verfahren aus der Viskose erzielten Produkte zeichnen sich außer dem hohen Glanz und Griff durch eine sehr klare Farbe und außergewöhnliche Festigkeit und Elastizität aus, die z. B. derartige Seide für sämtliche Textilzwecke, besonders in der Weberei geeignet macht, da sie nicht nur als Schuß, sondern auch als Kettenmaterial verwendbar ist und allen Anforderungen dank der hohen Festigkeit und Dehnbarkeit entspricht. An der Luft und beim Lagern ändert das fertige Produkt in keiner Weise seine Eigenschaften und Aussehen und läßt sich gleichmäßig anfärben.

Die Zusammensetzung der Fällbäder kann selbstverständlich verschiedenartig sein; das Verfahren sei in folgenden Beispielen erläutert:

Das Fällbad enthält in 100 Teilen Wasser gelöst 15 Teile Natriumchlorid, 10 Teile Ammoniumsulfat und 0,5 Teile p-Nitrosodimethylanilin, das letztere vorher mit Säure in Lösung gebracht. Der Viskosefaden, der in diesem Bade vollkommen erstarrt, gelangt auf eine Spule, die in einer 60—70° C. warmen Lösung von 10 Teilen Ammoniumsulfat und 0,5 Teilen Natriumsulfid in 100 Teilen Wasser in beliebiger Geschwindigkeit rotiert.

Man kann auch nach dem Fällbad den Faden durch eine geeignete Zwirnvorrichtung auf einen Haspel leiten, der ebenfalls in der alkalischen Lösung rotiert, worauf der fertige Kunstfaden im Strang weiter behandelt wird. Man kann schließlich Viskoselösungen in jedem flüssigen Zustande ihrer „Reifung" roh und gereinigt anwenden, um nach diesem Verfahren die technisch wertvollen Resultate zu erzielen.

Patent-Anspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viskose, dadurch gekennzeichnet, daß man die Viskoselösung in eine neutrale oder saure Lösung von Mineralsalzen und organischen Nitrosobasen bzw. deren Salzen entsprechend geformt eintreten läßt.

2. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viskose dadurch gekennzeichnet, daß man die in einer neutralen oder sauren Lösung von Mineralsalzen und organischen Nitrosobasen bzw. deren Salzen abgeschiedenen künstlichen Gebilde direkt in schwach alkalischen Lösungen nachbehandelt.

Verfahren zur Verhinderung des Auslaugens der in das Holz einzuführenden Metallsalze. Dr. C. Frhr. v. Girsewald in Berlin-Halensee und H. Brüning in Schöpfurt. (Deutsche Patent-Anmeldung G. 35660, Klasse 38h vom 9. Dezember 1911.)

An Holz, das mit wasserlöslichen Metallsalzen gegen Fäulnis imprägniert worden ist, hat sich allgemein in der Praxis gezeigt, daß der Gehalt an konservierenden Stoffen durch Auslaugen, wie z. B. durch Regen, Rieselwasser oder die Nässe des Bodens beständig abnimmt. Die Metallsalze nach der Imprägnierung in wasserunlösliche Verbindungen überzuführen, ist zwecklos, da unlösliche Körper nicht mehr antiseptisch wirken.

Es ist nun gefunden worden, daß ein Zusatz von Chromsäure oder ihren sauren Salzen zur Imprägnierlauge auf die Holzsubstanz derart einwirkt, daß die Auslaugbarkeit der Metallsalzs auf ein Minimum besckränkt wird. Dabei werden die konservierenden Salze nicht etwa in unlösliche, unwirksame Körper übergeführt, sondern sie behalten ihre lösliche Form und damit ihre antiseptischen Eigenschaften bei. Es ist anzunehmen, daß die oxydierenden Eigenschaften der Chromsäure die Holzsubstanz, das Lignin, derart verändern, daß es befähigt wird, mit den Imprägniersalzen lackartige Verbindungen einzugehen. Die Salze sind nicht mehr ein Fremdkörper im Holze, sondern bilden einen Bestandteil der Holzsubstanz selbst.

Um das Holz zu härten, hat man bereits vorgeschlagen, (vergl. Patentschrift 111323, Kl. 38) zur Imprägnierung Chromoxydsalze zu verwenden. In den Chromoxydsalzen, wie z. B. im Chromsulfat oder dem Doppelsalz Chromalaun verhält sich das Metall Chrom, wie z. B. das Eisen im Eisensulfat, das Aluminium im Aluminiumsulfat usw. im Gegensatz zu den Chromsäuresalzen, in denen das Chrom als Säurebestandteil auftritt. Entsprechend ist auch die Wirkung auf Zellulose gänzlich verschieden. Mit Chromoxydsalzen behandelte Zellulose ist in Kupferoxydammoniak unlöslich, mit chromoxydfreien, chromsauren Salzen oder mit Chromsäure allein behandelte löst sich wie reine Zellulose.

Der praktische Erfolg eines neuen Imprägnierverfahrens läßt sich bekanntlich erst nach einer langen Reihe von Jahren aus Erfahrungen in der Praxis beweisen. Immerhin läßt sich der technische Fortschritt an Hand einiger vergleichender Versuche voraussagen.

So wurde z. B. eine gemischte Imprägnierlauge, bestehend aus 1,5 pCt. Zinkchlorid und 1 pCt. Aluminiumsulfat benutzt, um Sägespäne zu imprägnieren und zwar das eine Mal allein für sich, das andere Mal mit einem Zusatz von Bichromat, und zwar unter sonst ganz analogen Verhältnissen. Ein Zusatz von 1 pCt. Kaliumbichromat bewirkte, daß beim erschöpfenden Auswaschen der Späne mit destilliertem Wasser die 1,5fache Menge Zink, die 6—7fache Menge Aluminium und ca. 50—60mal soviel Chrom wie Zink unauswaschbar zurückgehalten wurde.

Die Anwendung von chromsauren Salzen bringt aber noch einen weiteren Vorteil mit sich, den andere Salze, auch die Chromsalze nicht aufweisen. Da die Holzimprägnierung meistens bei höhereu Temperaturen ausgeführt wird, so sind die eisernen Apparaturen, Kessel, Röhren usw. stets mehr oder weniger der Korrosion durch die Einwirkung geringer Mengen Mineralsäure ausgesetzt. Die Chromsäure und deren Salze schützen das Eisen, vermutlich durch ihre Oxydationswirkung vor einem weiteren Angriff der Imprägnierlauge. Da die Oxydationswirkung eine typische Eigenschaft der Chromsäure ist, so können andere Salze, wie z. B. die Chromoxydsalze diesen Effekt nicht hervorbringen.

Die Menge der zu verwendenden chromsauren Salze richtet sich nach dem gewünschten Effekt, der Art des Holzes usw.; im allgemeinen kommt man schon mit relativ geringen Mengen aus. Die Imprägnierung selbst kann nach irgend einem der bekannten Verfahren stattfinden.

Den bekannten Imprägnierverfahren gegenüber, nach welchen u. a. alkalische Chromatlösungen verwendet werden, unterscheidet sich die vorliegende Erfindung dadurch, daß hier Chromsäure bzw. deren saure Salze in Anwendung kommen, die in erster Linie als Oxydationsmittel wirken. Alkalische Chromatlösungen sind keine Oxydationsmittel, so daß bei Verwendung derselben die gewünschte Wirkung nicht eintritt. Erst durch Ansäuern, wobei der auffallende Farbenumschlag von Hellgelb nach Orangerot auftritt, werden die chromsauren Salze zu starken Oxydationsmitteln.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Verhinderung des Auslaugens der in das Holz einzuführenden Metallsalze, darin bestehend, daß der zum Imprägnieren verwendeten Lösung von Metallsalzen Chromsäure oder die sauren Salze dieser Säure zugefügt werden.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Oktober 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 19

Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen).

Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch-Berlin.

1. Die aus anorganischen Stoffen hergestellten Isoliermassen.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Ernst Hofmann in Prag-Karolinenthal	D. R.-Patent Nr. 55919 (18. 4. 89.)	Gips, Zement, Magnesia, Ton oder dgl. werden mit Säuren oder sauren Salzen versetzt und während der Gasentwicklung in Sandsteinformen eingebracht = Isoliersteine.
Richard Pape in Berlin	D. R.-Patent Nr. 61120 (5. XII. 90) Brit. Patent Nr. 20407/1891	Kreide, Magnesia oder Kalk werden mit Seifenstein bearbeitet und das erhaltene Preßpulver wird erwärmt = Material zur Herstellung isolierfähiger harter Körper.
Wilhelm Boehm in Berlin	D. R.-Patent Nr. 122296 (10. X. 99)	Oxyde oder Salze für isolierende Ueberzüge werden vorher gesintert, geschmolzen oder verdampft = Isoliermasse.
Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co in Nürnberg	D. R.-Patent Nr. 137040 (13. XII. 01.)	Asbestplatten werden mit einem anorganischen Niederschlag imprägniert = Isoliermaterial.
Robert Müller in München	D. R.-Patent Nr. 166222 (19. IV. 04.)	Gemisch eines pulverförmigen oder körnigen Grundstoffes (Lithopon) mit Wasserglas-Isoliermasse.
H. Körber und Anton Dietsch in Linz	D. R.-Patent Nr. 243807 (12. IV. 10.)	Metallisches Aluminium oder Magnesium werden mit einer Silikallösung gemischt und gebrannt = Isoliermasse.
D. M. Steward in Cincinnati (Ohio)	Amerik. Patent Nr. 271994	Steatit (Talk, Speckstein) wird mit Ammoniak und Salzsäure behandelt, erhitzt und mit Gips und einer Flüssigkeit zu einem Zement angerührt = Isoliermasse.
D. M. Steward in Cincinnati (Ohio)	Amerik. Patent Nr. 10344 (271994)	Steatit wird vulkanisiert und mit einem Bindemittel verarbeitet = Isoliermasse.
Ch. J. van Depoele in Chicago	Amerik. Patent Nr. 287346	Natriumsilikat im Gemisch mit erdigen Substanzen und Metalloxyden = Isoliermasse
Ch. J. van Depoele in Chicago	Amerik. Patent Nr. 353653	Gemisch von pulverisiertem Glimmer, Natriumsilikat und pulveriger erdiger Substanz = Isoliermasse.
W. W. Barnes in New-York	Amerik Patent Nr. 371406	Gemisch von Kohle und geschmolzenem Schwefel = Isoliermasse.
A. E. Menuez in St. Paul (Min.)	Amerik. Patent Nr. 438698	Gepulverte Mineralwolle, Graphit, Ton, Asbest und Wasserglas werden gemischt = Isoliermasse.
T. D. Bottam in Hoorick	Amerik. Patent Nr. 439796	Lösung von Orthokieselsäure vermischt mit Siliciumdioxyd = Isoliermasse.
R. D. Haines in Corning	Amerik. Patent Nr. 451379	Tonkörper wird auf Glas (geschmolzen) überzogen = Isolator.
A. W. Sperry in Stratford	Amerik. Patent Nr. 454547	Mineralwolle, Wasserglas und Zinkweiß = Isoliermasse.
S. W. Kimble in Denver (Colo.)	Amerik. Patent Nr. 464367	Pulverisierter Glimmer, Wasserglas und Talk = Isoliermasse.
S. W. Kimble in Denver (Colo.)	Amerik. Patent Nr. 464369	Pulverisierter Glimmer, Wasserglas, Schwefel und Asbest = Isoliermasse.
R. H. Martin in Brooklyn.	Amerik. Patent Nr 497382	Asbestfaser oder dgl. und Bindemittel = Isolierstoff.
J. O. Brown in Chicago (Illinois)	Amerik. Patent Nr. 542462	Gemisch von Quarz, Eisenpyrit und Manganoxyd = Isoliermasse.
Adolf Gentzsch in Wien	Amerik. Patent Nr. 636142, schweiz. Patent Nr. 14551	Glasgewebe mit parallelen und gezwirnten Fadenbündeln = Isoliermasse.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
J. A. Heany in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 703 200	Asbest wird mit Ammonsulfat, Natriumsulfat, Chlorammon und Borsäure imprägniert = Isolierstoff.
Ph. T. Lyman in Montclair N.-Y.	Amerik. Patent Nr. 751 664	Gemisch von Asbest, Gips und Natriumsilikat = Isoliermasse.
J. A. Heany in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 754 868, brit. Patent Nr. 17 746/1902	Asbest, Kaolin, Tonerde und Kalziumsulfid = Isoliermasse.
Joseph D. Scott in Shields (Engl.)	Amerik. Patent Nr. 772 181	Gepulvertes Asbest wird mit gepulverter Hornblende einem Bindemittel und Zement gemischt = Dampfkesselisoliermasse.
W. H. Bristol in New-York	Amerik. Patent Nr. 798 260	Gemisch eines Nichtleiters (Karborundum. Ton) mit Natriumsilikat(lösung) = Isoliermasse.
A. J. Foulds u. H. A. Foulds in Lansdown	Amerik. Patent Nr. 807 814	Asbestfasern als Isoliermaterial.
G. W. Gesner in New-York	Amerik. Patent Nr. 815 418	Eisenwasserstofflegierung als Isoliermasse.
D. M. Steward in Chattanooga (Ten.)	Amerik. Patent Nr. 816 270	Gemisch von Steatit (Seifenstein. Talk) und Wasserglas = Isolierstoff.
D. M. Steward in Chattanooza (Ten.)	Amerik. Patent Nr. 816 271	Gemisch von Magnesiumsilikat und Natriumsilikat = Isoliermasse.
E. Thomson in Swampscott (Mass.)	Amerik Patent Nr. 824 048	Gemisch von Kieselsäurehaltigem Material (Kaolin oder dgl.) und Wasserglas = Isoliermasse.
H. W. Leonhard in Brouxville N. Y.	Amerik. Patent Nr. 863 293	Gemisch von gemahlenem Kiesel, kieselsäurehaltigem Material und Flußspat (Kryolith) = Isoliermasse.
W. E. Everette in Tacoma	Amerik. Patent Nr. 901 332	Verbindung von Calcium, Aluminium, Silicium und Sauerstoff = Isolierstoff.
F. M. Locke in Victor (New-York)	Amerik. Patent Nr. 907 155 (Reissued)	Feldspat wird durch Erhitzen homogenisiert und geformt = Isolierstoff.
William H. Wright und Joseph Hoffman in Schenectady (New-York)	Amerik. Patent Nr. 956 870, brit. Patente Nr. 23 008 und 25 853/1908	Gemisch aus Seifenstein, Ton und geschmolzenem Kryolith = Wasserfestes Isoliermaterial.
L. E. Barringer in Schenectady	Amerik. Patente Nr. 1 009 035 und Nr. 1 009 630	Gemisch von faserigen Stoffen (Asbest) mit Kalziumhydrat und Kieselsäure = Isoliermasse.
Ch. D. Knight, P. H. Zimmer und John B. Ford in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 1 010 641	Gemisch von Feldspat, Natriumsilikat, Flint und Wasser = Isoliermasse.
John T. H. Dempster in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 1 028 444	Tonerde, Tonerdenatron und ein Bindemittel = Isoliermasse.
Charles P. Steinmetz in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 1 049 005	Gemisch von gepulvertem Talk mit gelatinösem Magnesiumsilikat wird unter Druck geschmolzen und auf höhere Temperatur erhitzt = Isoliermasse.
Hermann Hirsch in Berlin	Brit. Patent Nr. 47/1861	Gesponnenes Glas wird zum Ueberziehen elektrischer Leitungen verwendet = Isoliermasse.
Charles Vernon Boys	Brit. Patent Nr. 4849/1889	Quarz oder Sand wird im Sauerstoffgebläse oder Richtbogen geschmolzen = Masse für isolierende Stäbe, Rohre o. dgl.
Charles T. Lee in Boston	Brit. Patent Nr. 14 649/1889	Glimmerabfall als Isolierpulver.
T. D. Bottome in Town of Hoosick (V. St A.)	Brit. Patent Nr. 20 289/1890	Gemisch von gepulvertem Quarz mit roher Silikatlösung = Isoliermasse.
H. C. Gover in Lucrey	Brit. Patent Nr. 18162/1891	Gemisch von Flint, Borax, Bleioxyd und Zinnoxyd oder ein Gemisch von gepulv. Knochen, Töpferton, Feldspat und Pottasche = Isoliermassen.
Croskey in Pittsburg und Locke in Knoxville	Brit. Patent Nr. 19804/1895	Glasdraht wird mit Asbest überzogen = Isolierstoff.
A. Gentzsch. R. von Scanavi und N. von Scanavi	Brit. Patent Nr. 8967/1895 Schweiz. Patent Nr. 10 313	Asbest, Hornblende oder dgl. ev. im Gemisch mit anderen isolierenden Stoffen = Isoliermassen.
Sebastian Ziani de Ferranti	Brit. Patent Nr. 17 557/1896	Gemisch von Schwefel und Glaspulver = isolierendes Bindemittel.
Raphael u. Elias in Breslau	Brit. Patent Nr. 16010/1900	Flockiger Glimmer wird mit angefeuchtetem Asbest gemischt und gepreßt = Isolierstoff.
British-Thomson-Houston Co. in London	Brit. Patent Nr. 17024/1901	Asbestpapier oder loser Asbest werden mit Glimmer und einem Bindemittel (Kopallack. Alkalisilikat oder Schellack) schichtenweise auf dem zu isolierenden Körper angebracht.
Peust und Apel in Hannover	Brit. Patent Nr. 23890/1900	Gemisch von Magnesia und Chlormagnesium und ev. Portland-Zement = Isolierende Ueberzugsmasse.
Jandus Arc Lamp & Electric Co. und A. D. Jones in Holloway	Brit. Patent Nr. 21 056/1901	Paste aus einem Alkalisikat und Isolierpulver = Isoliermasse.
H. Oliver und G. J. Philpott in New Ferry (Chester)	Brit. Patent Nr. 1529/1903	Gemisch von Glaspulver, Flint, Sand, Borax, Pottasche, Feldspat, Cornishston, Bimsstein, Porzellanmehl, Seifenstein, Glimmerstaub. Kaolinton. Gips, Pfeifenton, Magnesia, Marmormehl u. dgl. = Isolieremaille.
H. Oliver u. W. Bevan in New Ferry (Chester)	Brit. Patent Nr. 9412/1903	Gemisch von Kalziumkarbonat (Abfall der Alkalifabriken) und Magnesiasalzen = Isoliermasse.
E. A. Carolan in London	Brit Patent Nr. 12312/1903	Gelöschter Kalk und Asbest werden gemischt und mit einem Alkalikarbonat behandelt = Isoliermasse
The British Thomson-Houston Comp. in Schenectady (V. St. A.)	Brit. Patent Nr. 26 457/1903	Flüssiges Gemisch von Kaolin und Natriumsilikat = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp. in London	Brit. Patent Nr. 9842/1904	Glimmer als Isoliermasse für leitende Rohre.
J. H. Ward und M. H Goldstone in Manchester	Brit. Patent Nr. 12 076/1904	Emaille als Isolierstoff.
Leighton und Hackny in Nothingham	Brit. Patent Nr. 14 717/1904	Glimmer wird mit Wasser oder Dampf behandelt = Isoliermasse.

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
H. R. Romney in Highgate Road (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 9439/1905	Gemisch von Asbest mit Ton, Magnesit oder dgl. = Isoliermasse.
M. Meirowsky in Köln-Ehrenfeld	Brit. Patent Nr. 10949/1905	Kalzinierter Glimmer dient als Isolieranstrich.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd.	Brit. Patent Nr. 19035/1905	Gemisch von Asbest, Kieselsäure und einem Metallhydrat = Isoliermasse.
Cl. W. Akkinson in Beckenham (Kent)	Brit. Patent Nr. 892/1906	Gemahlenes Glas oder Sand und Kalk werden auf die zu isolierende und mit einem Gemisch von Kalk und Wasserglas behandelte Fläche aufgebracht = Isoliermasse.
D. Bould in Huddersfield in New-York	Brit. Patent Nr. 14911/1906	Ueberziehen der Leiter mit geschmolzenem Glas oder geschmolzener Lava.
Asbest Wood Company in Portland (V. St. A.)	Brit. Patent Nr. 2460/1907, französ. Patent Nr. 380871	Asbestähnliche Fasern werden mit Magnesiahydrat gemischt = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 5574/1907	Gemisch von Kieselsäure und einer Schwermetallverbindung (Zinkoxyd) wird gedämpft = Isoliermasse.
The British Thomson-Housten Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 18111/1907	Man vereinigt Glimmerblättchen mit einem kieselsäurehaltigen Bindemittel und erhitzt = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 2127/1909 und 2128/1909	Gemisch von (überschüss.) Kieselsäure und Erdalkalihydrat wird gedämpft = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp.	Brit. Patent Nr. 23351/1909	Hydratisches Silikat wird gemischt mit einer Titanverbindung und einem Bindemittel gepreßt, und erhitzt auf 900—1500° C. = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp. in Schenectady	Brit. Patent Nr. 21987/1911	Talk wird mit gelatinösem Magnesiumsilikat gemischt, unter Druck geformt und geglüht = Isoliermasse.
M. Heany	Franz. Patent Nr. 322449	Asbest oder dgl. und ein Bindemittel = Isoliermasse.
Grivolas Fils	Franz. Patent Nr. 326103	Asbest wird mit einem Silikat (in Lösung) behandelt = Isolierstoff.
The Mica Boilor Covering Company Limited	Franz. Patent Nr. 338528	Gemisch von Glimmer und Natriumsilikat oder Ton = Dampfrohrisoliermasse.
Carl Henke	Franz. Patent Nr. 351192	Als Isoliermaterial wird der in den Wäschern für Hochofengase abgeschiedene Staub verwendet.
G. Seyert und E. Blondel	Franz. Patent Nr. 351377	Asbestfäden werden mit Silikat behandelt = Isoliermasse.
Société Achilée et Louis Parvilée	Franz. Patent Nr. 352181	Man schmilzt Tonerde oder Kaolin mit Porphyrmineral und hocherhitztem Bauxit im elektrischen Ofen zusammen = Isoliermasse.
Heinrich Kumpf	Franz. Patent Nr. 357044	Man taucht le feutre in eine Lösung von Chlormagnesium u. Chloraluminium mit Magnesit und preßt das Ganze dann in eine Form = Isolierhülle für Rohre usw.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
J. D. Lemort	Franz. Patent Nr. 384078	Gemisch von Alkalisilikat u. Kaolin = Isoliermasse.
P. Marcellot	Franz. Patent Nr. 387511	Kieselsäure wird mehrere Male erhitzt = Isoliermasse.
J. A. Heany in York (V. St. A.)	Oesterr. Patent Nr. 19531	Asbest. Aluminiumverbindungen, Kalkverbindungen und Borsäureverbindungen = Isoliermasse.
A. W. Peust und A. Apel in Hannover	Oesterr. Patent Nr. 7766	Magnesiazement ev. im Gemisch mit Portland-Zement = Isoliermasse.
Jean Baptiste Ferdinand Frédureau	Schweiz. Patent Nr. 3284	Man läßt auf Schiefer in Pulverform Silikate, Chloride, Nitrate oder Karbonate der Alkalien einwirken = Ardoisit = Isolierstoff.
Adolf Gentzch in Wien	Schweiz. Patent Nr. 14551	Gemisch von Glaswolle mit einer schmelzbaren Isoliermasse = Isolierstoff.
Gottlieb Briner in Bern	Schweiz. Patent Nr. 38726	Mörtel aus Zement und Steinstaub = Material für Isolierplatte.

2. Isoliermassen, die aus organischen Stoffen hergestellt worden sind.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Karl Anton Wolff in München	D. R.-Patent Nr. 7860 (16. I. 79.)	Erhitzen von Stärke oder Stärke enthaltendem Material mit Wasser oder Salzlösungen, Glyzerin, Leim, Gummi arabikum, Honig oder Zucker = Hartgummiersatz.
Siemens & Halske in Berlin	D. R.-Patent Nr. 12178 (4. III. 80.)	Baumwolle oder Jute werden mit Kautschuköl eventuell im Gemisch mit Harzen imprägniert = Isoliermasse.
Wiebe in Wolgast	D. R.-Patent Nr. 1489 (12. X. 77.)	Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff = Lösung zur Herstellung isolierender Ueberzüge.
John Ambrose Fleming in Nottingham (Engl.)	D. R.-Patent Nr. 20592 (17. II. 82.) Amerik. Patent Nr. 259271	Vegetabilische Stoffe oder Faserstoffe (Holz, Sägemehl, Stroh, Wolle, Baumwolle, Jute, Hanf, Kleie usw. werden gründlich ausgetrocknet und dann mit Paraffinwachs oder Paraffinwachs und Harz und eventuell Farbstoffen unter Druck imprägniert = Isoliermasse.
John Ambrose Fleming in Nottingham (Engl.)	D. R.-Patent Nr. 22335 (27. X. 82.) Zusatz zum Patent Nr. 20592, amerik. Patent Nr. 284289	Gemisch von Holz und Bitumen oder Asphalt mit Bernstein oder einem gewöhnlichen oder fossilen Harz mit oder ohne Zusatz eines oder mehrerer Glieder je der Paraffin- od. Anthrazenreihe = Isoliermasse.
Adolf und Rudolf Roessler in Gablonz a. N. (Böhmen)	D. R.-Patent Nr. 22729	Durch Zusammenschmelzen von Terpentinharz, Schellack und weißem Kolophonium erhält man einen Bernsteinersatz.
William Virgo Wilson in Mile End (Middlesex)	D. R.-Patent Nr. 28972 (12. I. 84.), amerik. Patent Nr. 294557	Holzteer wird auf 90° C erhitzt und dann mit gelöster Nitrozellulose gemischt = Isoliermasse.
Firma H. Weber & Schefbauer in Dresden	D. R.-Patent Nr. 40986 (19. II. 87.)	Lösung von Zellstoff in Kupferoxydammoniak = Isoliermasse.

(Fortsetzung folgt.)



Ballon- und Aeroplanstoffe. (Fortsetzung.)

Von Gerhard Hübener.

II. Teil. — Die Prüfungen der Roh- und Fertigfabrikate.

III. Lösungsmittel. Als Lösungsmittel für Kautschuk in diesem Falle wird meistens Benzol oder besser Benzin angewendet, da beide Mittel den Gummi gut lösen, dann selbst leicht wieder verdampfen und ihr Preis entsprechend niedrig ist. Benzol oder auch Steinkohlenbenzin genannt, ist der wichtige Bestandteil des Steinkohlenteers, der früher hauptsächlich bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen abfiel. Dieser Steinkohlenteer enthielt aber nur wenig Benzol, da ein Benzolgehalt im Gase das Leuchten desselben in hohem Maße günstig beeinflußte, und ein Belassen des Benzols im Leuchtgase deshalb vorteilhaft erschien. Infolgedessen war der Preis von Benzol früher viel zu hoch, um es als Lösungsmittel für Kautschuk in größeren Mengen vorteilhaft verwenden zu können. Erst durch die Einrichtung von Destillationskokereien, deren Gase keine hohe Leuchtkraft, sondern hauptsächlich großen Heizwert haben soll, dieser aber durch das Fehlen von Benzol nicht wesentlich beeinträchtigt wird, ist es möglich, Benzol in größeren Mengen zu niedrigem Preise herzustellen. Die Gewinnung des Benzols aus dem Steinkohlenteer geschieht durch fraktionierte Destillation des letzteren in eisernen Retorten, welche durch offenes Feuer oder überhitzten Dampf geheizt werden. Das Handelsbenzol enthält noch verschiedene Beimengungen. Durch Rektifikation desselben erhält man drei Fraktionen, nämlich 90prozentiges, 50prozentiges Benzol und Solventnaphtha. Das Produkt mit der Handelsbezeichnung 90prozentiges Benzol muß bis 100° C. 90% und bis 120° C. 100% flüchtige Bestandteile überdestilliert haben, und ein spez. Gewicht von 0,885 bei 15° C. besitzen, während das Produkt mit der Handelsbezeichnung 50prozentiges Benzol bis 100° C. nur 50% und bis 120° C. 90% solcher Bestandteile und ein spezifisches Gewicht von 0,880 bei 15° C. haben soll. Das in der Kautschukindustrie am meisten verwendete Solventnaphtha soll bei 130° C. 20% und bei 160° C. 90% flüchtiger Stoffe überdestillieren. Es wird jedoch meistens nur bis 150° C. siedend hergestellt, entspricht aber trotzdem den an ein Kautschuklösungsmittel gestellten Anforderungen. Die Abwesenheit schwer flüchtiger Bestandteile im Kautschuklösungsmittel ist insofern wichtig, als dadurch der unangenehme Geruch gummierter Stoffe, der meistens von den Destillationsrückständen herrührt, bedeutend vermindert wird.

Neben Benzol ist am meisten verbreitet als Kautschuklösungsmittel das Benzin. Es ist der zwischen 60 bis 120° C. siedende Anteil des Rohpetroleums, aus dem es durch fraktionierte Destillation bis 150° C. erhalten wird; die zweite Fraktion des Rohpetroleums, die von 150—300° C. übergeht, ist das Leucht- oder Brennpetroleum. Da das Handelsbenzin häufig niedriger und höher als zwischen den angegebenen Grenzen siedende Anteile enthält, so ist dasselbe vor dem Gebrauch als Lösungsmittel auf diese Fehler zu prüfen, da ein Vorhandensein von zu niedrig siedenden Bestandteilen die an sich schon große Feuersgefahr bedeutend erhöhen und eine starke Verdunstung des Lösungsmittels schon bei gewöhnlicher Temperatur im Gefolge haben würde; andererseits lassen sich höher siedende Anteile wieder schwer entfernen, da ein zu hohes Steigern der Temperatur zum Trocknen auch mit einer schädlichen Wirkung auf den Gummi verbunden ist. Das spezifische Gewicht von Benzin schwankt zwischen 0,69 und 0,72 und dient als Hilfsmittel, Benzin von dem schwereren Benzol leicht zu unterscheiden. Nach Esch ist es gar nicht notwendig, daß das Benzin hauptsächlich unter 100° C. siedende Bestandteile enthält. Im Gegenteil, ein von etwa 90 bis 130° C. siedendes Benzin ist ein viel besseres Lösungsmittel. Nur soll das Benzin keine über 130° C. siedenden Anteile enthalten, weil es dann zu langsam verdunstet, während ein von 90 bis 130° C. siedendes Benzin noch vollkommen genügend schnell verdunstet. Zur vollständigen Verdunstung der Benzine genügen bekanntlich weit unter dem Siedepunkte liegende Temperaturen. Zur Prüfung von Benzol oder Benzin bestimmt man für gewöhnlich das spezifische Gewicht mit einem Aräometer und führt mit einer kleinen Probe eine fraktionierte Destillation aus. Zu diesem Zwecke benutzt man 100 ccm Benzol; dieselben werden im gewöhnlichen Fraktionierkölbchen mit seitlichem Ansatz langsam destilliert, daß alle Sekunden zwei Tropfen übergehen. Das Thermometer soll so in das Kölbchen eingesetzt sein, daß sich die Kugel gerade unterhalb des seitlichen Ansatzrohres befindet. Man fängt das Destillat in einem Meßzylinder auf; bei eben erreichter Siedegrenze entfernt man die Flamme unter dem Kölbchen, läßt das im Kühlrohr befindliche Destillat auslaufen, liest die übergegangenen Volumprozente ab und fährt dann mit dem Erhitzen fort. Mit Benzin stellt man außerdem noch eine Verdampfprobe an: Das gewöhnliche unter 100° C. siedende Benzin darf beim Verdunsten auf schwach siedendem Wasserbade im Uhrglas keinen Rückstand hinterlassen. Ferner darf es auf Papier beim Verdunsten keine Fettflecke zurücklassen (schwere Oele).

IV. Füllgase. Durch Verunreinigungen des Füllgases können ganz bedeutende Schädigungen der gummierten Gewebe bedingt werden. Als Füllgase sind zu nennen: 1. Leuchtgas, 2. sogen. Ballongas und 3. Wasserstoff, welch letzterer wieder nach den verschiedenen chemischen Herstellungsmethoden und der elektrolytischen Gewinnung sehr verschiedene Verunreinigungen enthalten kann. Als besonders schädliche Beimengungen der Gase sind hervorzuheben: Schwefelwasserstoffgas. An und für sich und nur in kleinen Mengen mit dem Füllgas vermischt, übt dasselbe zwar keine zerstörende Wirkung auf die Innenballonhülle aus, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit aber bildet sich die Kautschuk sehr stark oxydierende schweflige Säure. Schon ein Gehalt von 1% an schwefliger Säure genügt, die Innengewebe stark zu schädigen. In gleicher Weise wie schweflige Säure wirken auch Arsen- und Phosphorwasserstoff. Ozon (aktiver Sauerstoff), das sich in dem Wasserstoff, welcher elektrolytisch hergestellt ist, vorfinden kann, ist für Kautschuk ebenfalls ein sehr stark wirkendes Oxydationsmittel und verursacht demnach auch in ganz geringen Mengen bereits schwere Schädigungen. Aus Aluminium auf chemischem Wege fabrizierter Wasserstoff enthält leicht schädliche Alkaliverbindungen. Es ist daher unbedingt nötig, diese unliebsamen Nebenbestandteile des Füllgases bei seiner Fabrikationsmethode auszuschalten, da andere Mittel, diese Verunreinigungen im Balloninnern unschädlich zu machen, nicht existieren. Leuchtgas, d. h. Steinkohlengas, direkt wird nur selten bei Freiballonen, bei Lenkballonen überhaupt nicht benutzt; es enthält beträchtliche Mengen von schädlichen Beimengungen, wie Azetylen, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, Schwefel etc. und ist verhältnismäßig schwer, sein spez. Gew. beträgt 0,4 bis 0,44 auf Luft gleich 1 bezogen. Von Steinkohlengas geht jedoch die Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft aus, um sogenanntes Ballongas herzustellen. Das

fertig gereinigte Leuchtgas wird durch Erhitzen auf 1200° C. zersetzt, wobei ein leichtes Gas von nur 0,22 bis 0,3 spez. Gew. resultiert. Die Zersetzung erfolgt in den gewöhnlichen Vertikal- oder Horizontal-Gasretorten, die mit Koksstücken gefüllt werden, um den durchströmenden Gasen eine große Oberfläche darzubieten. Als Ballongas soll sich auch das nach dem patentierten Verfahren von Rinker und Wolter hergestellte Oel-Teergas eignen. Es wird aus Koks, Gasöl (Rückstand vom Rohpetroleum) und Wassergasteer in Generatoren hergestellt. Das auf diese Art gewonnene Ballongas enthält 73,2% Wasserstoff und das spez. Gewicht beträgt 0,33. Durch noch weitergehende Zerlegung der Kohlenwasserstoffe kann man ein Ballongas mit etwa 85% Wasserstoff und einem spez. Gewicht von 0.16 erzeugen. Zur Darstellung von Wasserstoff auf chemischem Wege löst man Zink oder Eisen mit verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure oder Schwefelsäure). Im russischen Feldzuge soll sich eine Methode bewährt haben, nach der Wasserstoff aus Aluminium und Natronlauge entwickelt wurde. Ferner ist der Apparat von Majer und Richter zu erwähnen, in welchem ein Gemisch von Kalziumhydrat mit Zink in eisernen Retorten zur Rotglut erhitzt wird. Diese Methode ist namentlich zum schnellen Füllen von Luftballons für Militärzwecke vorgeschlagen worden. Die Reaktion erfolgt nach der Formel: $Ca(OH)_2 + Zn = H_2 + CaO + ZnO$. Zur schnellen Füllung von Ballons besonders wichtig ist neuerdings die Gewinnung von Wasserstoff mittels Hydrolith. Dieses entwickelt reichlich Wasserstoff, wenn es (ohne Erwärmung) mit Wasser in Berührung gebracht wird. Deshalb ist das Hydrolith für Ausrüstung transportabler Luftschifferstationen zu empfehlen, um schnell und bequem Wasserstoff zur Ballonfüllung zu entwickeln. Hydrolith ist die Bezeichnung für Kalziumhydrit CaH_2, das durch Ueberleiten von Wasserstoff über auf 800° C. erhitzte Stücke metallischen Kalziums, oder besser durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenes Kalzium gewonnen wird. Chemisch rein ist Hydrolith weiß, im Handel befindet es sich in schiefergrauen Stückchen. Die Wasserstoffentwickelung durch Einwirkung von Wasser geschieht nach der Formel: $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$ und zwar liefert 1 kg Hydrolith 1143 l Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Besser noch scheint Hydrogenit zu sein. Hydrogenit ist ein Amalgam, welches man durch Zusammenbringen von gepulvertem Aluminium mit Quecksilber erhält und das ebenfalls durch einfaches Uebergießen mit Wasser Wasserstoff entwickelt, wobei sich außerdem noch Aluminiumoxyd bildet. 1 kg Hydrogenit liefert ca. 1700 l Wasserstoff. Es ist besonders wegen seines geringen Gewichtes (spez. Gew. 1,4) leicht mitzuführen. Neuerdings kommt unter dem gleichen Namen ein anderes Präparat in den Handel, nämlich ein trockenes Gemisch von gepulvertem Natronkalk mit Ferrosilizium, das noch besser ist als das vorher genannte Präparat. Die graue Masse ist entzündbar und gibt beim Abbrennen ihren gesamten Wasserstoff ab, entsprechend der Formel: $Si + Ca(OH)_2$, $2NaOH = CaO, Na_2SiO_3 + 2H$. Aus 1 kg von diesem Hydrogenit erhält man 270 bis 370 l Wasserstoff. Durch Pressen wird die Masse in Form schiefergrauer Blöcke gebracht. Eine 50 kg Hydrogenit enthaltende Büchse brennt in 10 Minuten ab, wobei 16 cbm Wasserstoff entweichen. Sonach ist dieses Material dem früheren Hydrogenit noch erheblich überlegen. Es bleibt noch das alte Verfahren zu erwähnen, nach welchem man Wasserstoff dadurch erhält, daß man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. Diese Methode ist in neuerer Zeit durch die Internationale Wasserstoff-Aktiengesellschaft vervollkommnet und technisch ausgestaltet worden. Das Prinzip des neueren Verfahrens ist folgendes: Eiserne, mit oxydischen Eisenerzen gefüllte Retorten werden auf 800 bis 900° C. erhitzt und dann werden durch Einleiten von Wassergas die Eisenoxyde zu metallischem Eisen reduziert. Nach entsprechender Zeit wird Wasserdampf eingeblasen; es bilden sich Wasserstoff und Eisenoxyd. Letzteres wird durch Wassergas reduziert, dann wird wieder Wasserdampf eingeblasen und so vollziehen sich beide Prozesse immer abwechselnd. Der hierdurch gewonnene Wasserstoff besitzt einen Reinheitsgrad bis zu 98% und dementsprechend einen Auftrieb von 1,185 kg pro Kubikmeter Wasserstoff, wobei ein Kubikmeter Wasserstoff nur 10 Pfennig kostet. Das Verfahren ist durch D. R. P. Nr. 220889 geschützt. Von großer Wichtigkeit ist die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff. Auf alle die zahlreichen Konstruktionen von Apparaten, die für die technische Wasserelektrolyse angegeben worden sind, kann hier nicht eingegangen werden. Das Prinzip ist bei allen folgendes: Beim Durchgang von Gleichstrom durch Wasser, welches durch entsprechende Zusätze leitend gemacht worden ist, entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Pol Sauerstoff. Durch geeignete Konstruktion der Apparate ist dafür gesorgt, daß die an den beiden Polen entwickelten Gase sich nicht mischen, sondern getrennt aufgefangen werden. Man erhält hierbei einen Wasserstoff von 97—99% Reinheit, er ist also zur Füllung von Luftballons wegen seiner größeren Reinheit und des dadurch bedingten geringeren spezifischen Gewichtes (0,069) besser geeignet, als der auf chemischem Wege hergestellte Wasserstoff. Allerdings kostet 1 cbm Wasserstoff einschließlich Amortisation und Verzinsung der Anlage ca. 60 Pfennig, wobei man dann noch 1/2 cbm Sauerstoff gratis nebenbei erhält. Seine praktische Bedeutung und seine Wohlfeilheit hat der Elektro-Wasserstoff erst hauptsächlich dadurch erhalten, daß von einigen Werken, namentlich der Chemischen Fabrik Griesheim-Electron, die großen Mengen Wasserstoff, welche als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von Chloralkalien auftreten, nutzbar gemacht worden sind. Der Wasserstoff kommt von diesen Werken gereinigt in komprimiertem Zustande in den Handel und zwar in Stahlzylindern unter 120 oder 150 Atm. Druck. Es ist demnach ersichtlich, daß Reinheit des Wasserstoffgases bedingt durch Herstellungs- und Reinigungart von bedeutender Wichtigkeit für die Haltbarkeit der Ballonhüllen ist.

In Frankreich hat man dieser wichtigen Tatsache nicht gebührend Aufmerksamkeit geschenkt. Das dort benutzte Ballongas (Wasserstoff) ist meist unrein, trotzdem das Rohgas mehrmals mittels Lösungen von Kaliumpermanganat, Soda und auf Kokswäschern gereinigt wird. In Moisson (Frankreich) geht das Rohgas zunächst durch einen Rieselapparat, dann nach einem Lamenkschen Mischwascher, ferner durch Wascher mit Kaliumpermanganat- und Sodalösungen, wird nun stark abgekühlt und endlich im Laboratorium auf seine Dichte (spez. Gew.) geprüft. 1 cbm soll nicht mehr als 1,174 g wiegen, Prüfungen mit Bleipapier auf Anwesenheit von Schwefelverbindungen, Bestimmung der Ausströmungsgeschwindigkeit, Temperaturmessung des gereinigten Wasserstoffgases finden ebenfalls stets statt. In Deutschland benutzt man zum Füllen von Lenkballonen ausschließlich Elektro-Wasserstoffgas, welches, wie erwähnt, viel reiner ist als der auf chemischem Wege hergestellte Wasserstoff. In Frankreich steht allerdings das Elektro-Wasserstoffgas über das Doppelte höher im Preise, weshalb man es dort nicht oder wenigstens sehr selten verwendet. Elektrogas kann infolge der Fabrikation Sauerstoff enthalten und muß hierauf geprüft werden. Dies geschieht

in sehr bequemer Weise mit O. Lindemanns Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs, abgeändert von Winkler. Der hierbei verwendete Apparat ist in Fig. 28 abgebildet. Die Meßröhre A trägt oben einen Dreiwegehahn, besitzt unten aber keinen Hahnverschluß, ihr Inhalt beträgt von der Nullmarke ab 100 cbcm, doch erstreckt sich die bis zu $^1/_{10}$ cbcm gehende Teilung nur auf den zylindrischen Rohrteil und umfaßt im ganzen 25 cbcm. Die Niveauflasche C enthält Wasser, das Absorptionsgefäß B ist mit dünnen Phosphorstangen, im übrigen aber bis zur Kapillare mit Wasser gefüllt. Die Einführung des zu untersuchenden Gases in die Meßröhre erfolgt durch den Quetschhahnansatz des Dreiwegehahnes. Die Handhabung ist folgende: Man füllt durch Heben der Niveauflasche C und Oeffnen des Quetschhahnes am Dreiwegehahn die Meßbürette mit Wasser, bis dasselbe austritt, dann läßt man das Gas an dieser Stelle bei gesenkter Niveauflasche eintreten und das Wasser unter die Nullmarke zurücktreten, schließt den Quetschhahn, komprimiert das Gas durch Heben der Niveauflasche soweit, daß das Wasser bis über die Nullmarke emporsteigt, kneift den Verbindungsschlauch dicht an der Ansatzstelle mit den Fingern zu und läßt hierauf, nachdem man die Niveauflasche wieder gesenkt hat, durch vorsichtiges Lüften des Schlauches den Wasserüberschuß genau bis zur Nullmarke zurücktreten. Schließlich hat noch ein momentanes Oeffnen des Quetschhahnes zu erfolgen, um atmosphärischen Druck herzustellen, worauf sich in der Meßröhre genau 100 cbcm Gas abgesperrt befinden. Zur Absorption stellt man durch den Dreiwegehahn Verbindung der Meßröhre mit dem Absorptionsgefäß her und führt das Gas durch Heben der Niveauflasche in letzteres über, bis das Meßrohr ganz mit Wasser gefüllt ist und sperrt Absorptionsgefäß und Meßröhre durch Drehen des Dreiwegehahnes wieder ab. Nach erfolgter Absorption stellt man die Verbindung zwischen Meßrohr und Absorptionsgefäß wieder her und saugt durch Senken der Niveauflasche das Gas wieder in das Meßrohr, bis das Wasser im Absorptionsgefäß auf die Marke eingestellt ist und sperrt die Verbindung wieder ab. Nun kann die Ablesung vorgenommen werden, nachdem man die Niveauflasche soweit gehoben hat, daß ihr Inhalt mit dem in der Meßröhre befindlichen Wasser gleichen Stand zeigt. Die eingetretene Volumabnahme gibt den Sauerstoff direkt in Prozenten an. Auf andere Methoden kann hier nicht eingegangen werden, es sei dieserhalb auf das Lehrbuch der technischen Gasanalyse von Dr. C. Winkler verwiesen.

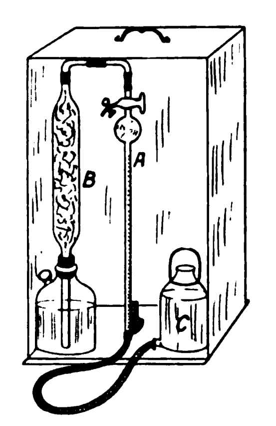


Fig. 28. Lindemanns Apparat. (Dr. Robert Muenke G. m. b. H., Berlin.)

(Fortsetzung folgt.)

Der synthetische Kautschuk.

(Schluß.)

Von A. Neef.*)

2. Verfahren, die Alkohole als Zwischenprodukte verwenden. — Die Elberfelder Farbenfabriken behandeln das Isopropenyl-methyl-karbinol mit wasserentziehenden Mitteln, wie Kaliumbisulfat, Mineralsäuren und Chlorzink. Der Körper $CH_3 - CH (OH) - C(CH_3) = CH_2$ ist aber nur ein Zwischenprodukt, das der Patentverfasser vom 2-Metyl-3-hydroxybutyl-dimethyl-amin ableitet. (Engl. Patent 975, 1911.) — Der englische Forscher Perkin jun. vereinigte sich mit einer Reihe von Chemikern: Bliss, Davies, Elder, Fernbach, Kane, Matthews, Pim, Pope, Ramsay, Schoen, Strange, Weizmann, Wilbraham, um einen Weg zu finden, der über die Alkohole zu den Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe führt. Wir haben bereits mehrere Patente kennen gelernt, die von Mitgliedern dieser Gruppe genommen wurden. — Fernbach läßt im belgischen Patent Nr. 249 254 ein Verfahren zur Fabrikation von Azeton und höheren Alkoholen schützen, das als Ausgangsmaterial die Kohlehydrate verwendet. Als solche werden angeführt: Kartoffelmehl, Mais, Glukose, Extraktsubstanzen der Holzmaterialien, die man durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf oder mit Säuren erhält. Auf diese Materialien läßt man eine abgeschwächte Hefe und ein Ferment vom Typus des Bazillus butyliquus von Fitz einwirken und führt die Gärung unter Luftabschluß durch; die gas- und dampfförmigen Produkte können in Kondensatoren gesaugt werden. Die abgeschwächte Hefe wird erhalten, indem man Hefe der Wirkung des Ferments Thyrotrix tenuis unterwirft oder indem man sie mit Wasserdampf oder heißem Wasser unter Druck bei Gegenwart oder Abwesenheit einer Säure oder eines Alkalis behandelt; die Darstellung ist eine kontinuierliche. Das Hauptprinzip der Erfindung beruht darauf, daß sich die höheren Alkohole in reichlicher Menge durch Gärung in Gegenwart von Leuzin, Isoleuzin, Valin und Tyrosin bilden, stickstoffhaltigen Materialien, die durch Behandlung der Hefe mit Thyrotrix tenuis oder Wasserdampf erhalten werden. Die vorteilhafteste Temperatur liegt zwischen 30 und 35°. — Nach Perkin würde das nach dem Fernbachschen Verfahren erhaltene Azeton etwa 1 Frs. pro Kilo kosten. Diese Flüssigkeit, die in der Sprengstoffindustrie ausgedehnte Verwendung findet, würde also ein Nebenprodukt darstellen, dessen Absatz vollständig gesichert wäre.

Die so gewonnenen höheren Alkohole enthalten eine beträchtliche Menge Butylalkohol. Perkin (Journ. Soc. Chim. Ind. **31**, S. 616—624) führt den Butylalkohol in das Butylchlorid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ mittels Salzsäure über; das Chlorid wird sodann mit Chlor in einem von Pim konstruierten Apparate behandelt und liefert drei Dichloride:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl \quad CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CHCl$$
$$\text{und} \quad CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl.$$

Läßt man diese Chloride über auf 470° erhitzten Natronkalk streichen, so liefern sie alle drei Butadien in guter Ausbeute.

Perkin stellt Isopren durch ganz analoge Reaktionen aus Isoamylalkohol dar, der sich im Fuselöl vorfindet; man erhält ihn daraus durch fraktionierte Destillation.

André Dubosc macht in „Le Caoutschouc et la Guttapercha" (Dezember 1912) darauf aufmerksam, daß die Abfallprodukte der Branntweinbrennerei, der Zuckerfabrikation und Stärkefabrikation eine ausgiebige Quelle für Fuselöl liefernde Materialien darstellen.

Zu erwähnen wäre noch, daß nach einer Schätzung von Perkin das Kilo Butylalkohol nach dem Fernbachschen Verfahren auf etwa 1 Frs. zu stehen käme. Es ist aber schwierig, vorauszusagen, wie groß die Kosten für die Umwandlung des Alkohols in Butadien und dann in Kautschuk sein werden.

*) Vortrag, gehalten vor der Sektion Lüttich des Vereins der Ingenieure der Hochschule Lüttich am 5. Januar 1913. — Deutsch von E. Kindscher, Berlin-Lichterfelde.



Die Badischen Anilin- und Sodawerke (Engl. Patent Nr. 10826, 1911) behandeln die Dihalogenide der Paraffinkohlenwasserstoffe, die Monohalogenide der Alkylene und die Monohalogenide der einwertigen Alkohole mit Baryumchlorid, Nickelchlorid, Bleichlorid, mit Albumin oder Kalk. Isopren wird über das Trimethyläthylenbromid oder -chlorid, über das 2,4-Dibrom-2-Methylbutan und über das 3,4-Dibrom-2-Methylbutan erhalten, wenn man diese Körper mit Baryumchlorid reagieren läßt. Das 2,3-Dibrombutan gibt Butadien usw. Die Erfinder haben sicherlich mit diesem Patent die Nutzbarmachung gewisser Nebenprodukte der Isopren- und besonders der Dimethylallenfabrikation für die Zukunft ins Auge gefaßt, welch letzteres in eins der Halogenderivate umgewandelt werden kann, von dem im letzten Patent die Rede war. — Ferner verarbeitet dieselbe Fabrik das Dymethylallen mit der Absicht der Umwandlung desselben in sein Isomeres, das Isopren. Die Umwandlung vollzieht sich, wenn das Dimethylallen bei vermindertem Druck über Aluminiumstücke geleitet wird, die auf etwa 300° erhitzt sind. (Deutsches Patent Nr. 251216, 1912.)

e) Petroleum als Ausgangsmaterial.

Perkin und Weizmann (Patent der Vereinigten Staaten Nr. 991453, 1911) behandeln die alkoholischen Isopentanderivate mit Chlorzink als wasserentziehendes Mittel. Die gebildeten Amylene werden durch eine erhitzte Röhre geleitet und liefern Isopren. — Matthews und Strange stellen Dihalogenide des Isopentan durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf den Kohlenwasserstoff dar. Die erhaltenen Körper werden rektifiziert und dann mit Kaliumhydroxyd, Diäthylanilin oder Natriumäthylat behandelt; so wird eine gewisse Menge Isopren erhalten. (Engl. Patent Nr. 4189, 1910.) Perkin, Matthews und Strange dehnen dieses Verfahren auf die Dihalogenide der Paraffine, wie das Normaloktan, aus. (Franz. Patent Nr. 429225.) — Isopentan bildet gleichfalls den Ausgangspunkt des franz. Patents Nr. 435312, 1911, das den Badischen Anilin- und Sodawerken gewährt wurde. Man läßt den Kohlenwasserstoff mit Chlor unter der Einwirkung der Strahlen einer Quecksilberlampe reagieren. Die Chlorisopentanprodukte werden dann mit Kalk behandelt, der die Elemente des Chlorwasserstoffs wegnimmt, und es resultiert das Trimethyläthylen; dieses addiert ein Molekül Halogen und das Dihalogenid liefert bei der Behandlung mit Aluminium oder Chlorbaryum unter vermindertem Druck bei 350° technisch reines Isopren. Erwähnt war bereits das deutsche Patent Nr. 251217, nach dem die Elberfelder Farbenfabriken die Fraktionen des kaukasischen Petroleums verarbeiten, die bei 70 bis 100° übergehen.

f) Besondere Methoden.

Nun sollen noch einige Methoden beschrieben werden, die in die bisher angeführten Klassen nicht hineinpassen. Die Elberfelder Farbenfabriken legen im deutschen Patentanspruch F. 31662 ein langes und kompliziertes Verfahren dar, das vom α, β-Dimethyltrimethylen-imin und α-Methyl-trimethylen-imin ausgeht. — Die gleiche Firma behandelt andererseits Verbindungen der Formeln

$$CH_3 \cdot \underset{\substack{|\\ x}}{CH} - CH_2 - CH - \overset{CH_3}{\underset{x\ \ CH_3}{N}} - CH_3 \quad \text{oder}$$

$$CH_3 - \underset{\substack{|\\ N(CH_3)_3\\ |\\ x}}{CH} - CH_2 \cdot CH_2\, x$$

in denen x ein Halogen darstellt, mit einem Alkali.

Die Chemische Fabrik Schering überhitzt die Dämpfe von Nopinen und erhält etwa 20% Isopren. (Franz. Patent Nr. 438789, 1912.)

Bei der Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe zum Zwecke der Darstellung der entsprechenden Kautschuke bildet sich eine gewisse Menge sekundärer Produkte, die man von der verfestigten Masse trennen kann. Die Badischen Anilin- und Sodawerke (Engl. Patent Nr. 21519, 1911) verarbeiten diese Materialien, indem sie dieselben bei einem Druck von 20 mm durch eine mit einer erhitzten Platinspirale beschickten Röhre wandern lassen; das Destillat enthält den größten Teil des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes.

Endlich sei noch bemerkt, daß die gleiche Firma ein Reinigungsverfahren für Isopren ausgearbeitet hat, das auf einer krystallisierenden Verbindung dieses Kohlenwasserstoffes mit schwefliger Säure beruht. Diese neue Verbindung besitzt die unerwartete Eigenschaft, daß sie den Kohlenwasserstoff zurückbildet, wenn man sie in der Wärme mit schwefliger Säure behandelt. — Die Chemische Fabrik Schering kommt zum gleichen Ziele, indem sie Rohisopren mit gasförmigem Chlorwasserstoff reagieren läßt; die bei 143—147° übergehende Fraktion wird dann mit Rohchinolin auf 170 - 180° erhitzt.

II Polymerisationsprozesse.

Nachdem wir nun die Verfahren zur Darstellung der einfachen Kohlenwasserstoffe besprochen haben, wollen wir die Methoden einer genauen Durchsicht unterziehen, die es gestatten, diese Kohlenwasserstoffe in Kautschuk, oder besser gesagt in Substanzen überzuführen, die dem Kautschuk analog sind.

Die Fähigkeit zur Polymerisation ist eine charakteristische Eigenschaft aller Körper, die folgendes Kohlenstoffskelett enthalten:

$$>C = \overset{|}{C} - \overset{|}{C} = C<$$

Diese Tatsache ist bereits 1860 von William konstatiert worden, als er zum ersten Male das Isopren unter den Produkten der trockenen Destillation des Kautschuks auffand. — Bouchardat konnte 1879 beobachten, daß Isopren bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure eine Substanz gab, die die elastischen Eigenschaften des Kautschuks besaß.

Tilden wiederholte den gleichen Versuch 1882 und weist als erster darauf hin, daß die Kautschuksynthese für die Industrie durchführbar werden würde, falls es gelänge, ein weniger kostspieliges Rohmaterial für die Darstellung des Isoprens aufzufinden. — Der gleiche Forscher erwähnt 1892, daß sich Isopren in Flaschen, die während mehrerer Jahre in seinem Laboratorium gestanden hatten, von selbst polymerisert hatte. Auch finden wir bei ihm zum ersten Male die Feststellung, daß dieser synthetische Kautschuk befähigt ist, mit Schwefel zu vulkanisieren. — 1900 polymerisierte Kondakow das β, γ-Dimethylbutadien mit alkoholischem Kali und erhielt neben anderen Substanzen eine Masse, die dem Kautschuk ähnlich war. 1901 bewirkte derselbe Chemiker die Polymerisation dieses Kohlenwasserstoffs mittels Licht oder durch bloßes Stehenlassen. — Am 30. September 1909 nahmen die Elberfelder Farbenfabriken ihr erstes Patent (Deutsches Patent Nr. 235423) auf die Darstellung einer dem Kautschuk ähnlichen Substanz. Das Butadien selbst oder mit Benzol verdünnt wird in einem Autoklaven bei einer Temperatur unterhalb 250° erhitzt; die Erhitzungsdauer ist von der Temperatur abhängig. Bei 150° erfordert die Polymerisation zehn Stunden, bei 100° dagegen vier Tage. Das Polymerisationsprodukt ist von einem Terpen und unverändertem Butadien begleitet, von denen man es durch einfache Destillation trennt.

Das deutsche Pat. Nr. 235686 der gleichen Firma dehnt dieses Verfahren auf die Homologen des Butadiens

$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}\!>\!C=CH\cdot CH=CH_2$ α—Methylbutadien,

$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C=CH\cdot CH=CH_2$ α, α Dimethylbutadien,

$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C=CH\cdot CH=C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$ Tetramethylbutadien

und den Körper

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & CH_3 & & \\ & & & & | & & \\ CH & = & C & - & C & = & CH_2 \\ / & & \backslash & & & & \\ CH_2 & & CH_2 & & & & \\ | & & | & & & & \\ CH_2 & & CH_2 & & & & \\ \backslash & & / & & & & \\ & CH_2 & & & & & \end{array}$$

aus. Ferner führt das Patent die Verwendung von 0,5 % Ameisensäure als Polymerisationsbeschleuniger an.

Das belgische Patent Nr. 228012, das gleichfalls von den Elberfelder Farbenfabriken genommen wurde, betrifft die Polymerisation des Isopren durch Erhitzen im Autoklaven. Der Polymerisationsprozeß erfordert bei gleicher Temperatur mehr Zeit als der des Butadiens. Oberhalb 200° ändert sich die Reaktion zu Gunsten einer großen Menge von Terpenen.

Im Dezember 1909 nahm die gleiche Firma das deutsche Patent Nr. 250335 zur Polymerisation von β, γ-Dimethylbutadien im Autoklaven. Die Umwandlung vollzieht sich danach in Gegenwart oder Abwesenheit von beschleunigenden Mitteln oder Lösungsmitteln; die Polymerisation ist beendet, wenn der entstandene Körper in Alkohol unlöslich geworden ist. In Benzol bleibt er dagegen löslich. — Die Autopolymerisation von Kohlenwasserstoffgemischen der Butadienreihe ist endlich Gegenstand des englischen Patents Nr. 6540, 1911. (Elberfelder Farbe.)

Die Badischen Anilin- und Sodawerke (Franz. Patent Nr. 417170) polymerisierten das Isopren bei einer Temperatur von 100—120°, allein oder in Gegenwart neutraler oder alkalischer Verbindungen. Das β, γ-Dimethylbutadien verwandelt sich in Kautschuk durch längeres Erhitzen bei Gegenwart der Lösungen von Kochsalz, von Erdalkalihydroxyden oder von Salzen mit alkalischer Reaktion, wie Alkalihydroxyden, Alkalikarbonaten und Zyankalium. (Engl. Patent Nr. 14281.)

Heinemann (Engl. Patent Nr. 24236, 1910) behandelt das Isopren mit Sauerstoff oder Ozon in der Wärme. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt um einen stark oxydierten synthetischen Kautschuk handelt.

Die Elberfelder Farbenfabriken konnten sich davon überzeugen, daß die durch Kondensation des Butadiens oder seiner Homologen und Analogen erzielten synthetischen Kautschuke gleich natürlichem Kautschuk vulkanisieren. Diese vulkanisierten synthetischen Produkte, die den Vulkanisaten der natürlichen Kautschuke ähnlich sind, sind durch das englische Patent Nr. 6642, 1911, geschützt. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Vulkanisation der synthetischen Produkte viel langsamer verläuft als die gleiche Reaktion bei natürlichen Kautschuken.

Die bis zu diesem Zeitpunkte gefundenen Polymerisationsprozesse verlaufen aber derart langsam, daß dies ein Hindernis für ihre industrielle Verwertung sein kann.

Beinahe gleichzeitig wurde dann die Polymerisation durch Alkali- oder Erdalkalimetalle von Matthews und Harries aufgefunden. Die Harriesschen Forschungen sind in „Liebigs Annalen der Chemie", Band 383, Heft 2 und 3, niedergelegt und bleiben klassisch in der Literatur der Kautschuksynthese. Matthews ließ sein Verfahren durch das englische Patent Nr. 24790 vom 25. Oktober 1910 schützen. Es ist anwendbar auf Gemische oder Amalgame der Alkali und Erdalkalimetalle, aber die Reaktion verläuft am besten, wenn Natrium in Drahtform verwendet wird. Die Umwandlung ist fast quantitativ und viel schneller als die bisher bekannten. Das Butadien polymerisiert sich in Berührung mit den Natriumfäden in drei Tagen bei 35—40°; die Polymerisation des Isopren erfordert bei 60° 50 Stunden.

Harries prüfte die Natriumkautschuke und kam zu dem Schluß, daß der Natriumbutadienkautschuk das nervigste aller synthetischen Produkte ist. Hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften konnte der gleiche Forscher einen Konstitutionsunterschied gegenüber den natürlichen und den normalen synthetischen Kautschuken beobachten. Es scheint, daß ihr molekularer Aufbau wesentlich verschieden ist. β, γ-Dimethylbutadien wird von Natrium in eine Masse verwandelt, die der Guttapercha ähnlich ist.

Die Vorteile der Natriumpolymerisation sind folgende: 1. Die Reaktion verläuft ziemlich quantitativ. 2. Sie wird von Verunreinigungen, die die Kohlenwasserstoffe oftmals begleiten, nicht wesentlich beeinflußt. 3. Sie vollzieht sich bei relativ niedriger Temperatur. Dies bietet außerdem noch einen besonderen Vorteil, da es bewiesen zu sein scheint, daß die synthetischen Produkte von umso besserer Qualität sind, je niedriger die Temperatur während der Polymerisation war. 4. Sie verläuft schneller als alle anderen Polymerisations- verfahren.

Zur Beschleunigung der Polymerisation werden ferner verschiedene Zusätze vorgeschlagen. So erhitzt Hodgkinson (Engl. Patent Nr. 9219, 1910) das Isopren allein oder verdünnt bei Gegenwart eines Amids eines Alkalimetalls oder in Anwesenheit eines Nitrids, wie z. B. Magnesiumnitrid Mg_3N_2, unter Ausschluß oxydierender Materialien. Die Elberfelder Farbenfabriken (Deutsches Patent Nr. 248399, 1911) geben dem Ausgangskohlenwasserstoff etwas natürlichen oder synthetischen Kautschuk zu. Eine Beschleunigung der Reaktion wird ferner nach dem belgischen Patent Nr. 239466, 1911, der Elberfelder Farbenfabriken durch gewisse organische Substanzen, wie Stärke, Albumin, Harnstoff, Glyzerin, Blutserum etc. erzielt. In Gegenwart dieser Körper verläuft die Umwandlung des Isoprens bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einiger Monate, sie wird aber bei höheren Temperaturen beträchtlich beschleunigt. Die Chemische Fabrik Schering (Franz. Patent Nr. 433825, 1911) gebraucht zur Erreichung des gleichen Zieles die Anhydride der organischen Säuren, während die Badischen Anilin- und Sodawerke (Franz. Patent Nr. 634587, 1911) organische oder anorganische Säuren, saure Salze oder Schwefel verwenden. Sie konnten beobachten, daß durch Zugabe von 0,2% Schwefel oder 0,002% Schwefelsäure die Ausbeute um das Einfache oder Doppelte vermehrt wurde, während das erhaltene Produkt bei Verwendung von 2% Schwefel vollkommen unbrauchbar ist.

Die Elberfelder Farbenfabriken (Engl. Patent Nr. 2313, 1912) bewirken die Polymerisation des β, γ-Dimethylbutadiens mit alkalisch reagierenden Körpern, wie Ammoniak, Dimethylamin oder Diäthylamin. Ostromißlensky (Belg. Patent Nr. 244540, 1912) polymerisiert die Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe mittels der Wirkung ultravioletter Strahlen, der Kathodenstrahlen etc. bei Gegenwart oder Abwesenheit von Kontaktsubstanzen. Als solche führt er an: Benzin, schweflige Säure, pyrophores Eisen, frisch bereitete Metalle in fein verteiltem Zustande. Die ultravioletten Strahlen bewirken

eine schnelle Umwandlung, aber es empfiehlt sich, den gebildeten Kautschuk der Wirkung der aktiven Strahlen zu entziehen, da diese ihn schnell wieder zerstören. Es ist also notwendig, die Operation zu unterbrechen, wenn 15—40% Kohlenwasserstoff polymerisiert sind. Die Schnelligkeit der Umwandlung hängt von der Stärke des elektrischen Stroms, seiner Spannung und der chemischen Wirksamkeit der Strahlen ab. Derselbe Gelehrte fand auch ein interessantes Verfahren, das die Kautschuksynthese beträchtlich vereinfachen wird. (Belg. Patent Nr. 244965, 1912.) Er läßt auf die Bromide des Butadien direkt Alkalimetall einwirken. Unter Verwendung von Natrium bildet sich Natriumbromid und ein kautschukähnliches Produkt. Das Metall wirkt zunächst halogenentziehend und dann auf das gebildete Butadien polymerisierend:

$$CH_2Br \cdot CHBr - CH = CH_2 + 2\,Na \longrightarrow$$
$$2\,NaBr + CH_2 = CH \cdot CH = CH_2$$
$$n\,(CH_2 = CH \cdot CH = CH_2) \longrightarrow (CH_2 = CH \cdot CH = CH_2)\,n.$$

Die Reaktion vollzieht sich unter der Einwirkung von Wärme, von Sonnenlicht oder besser von ultravioletten Strahlen und ist fast quantitativ. Sie wird beschleunigt durch Aethylazetat, Dimethylamin, Jod etc.

Eine andere Reaktion, die von Ostromisslensky gefunden wurde, ist Gegenstand des belgischen Patents Nr. 244581, 1912, deren Genauigkeit aber von Harries bestritten wird. Er polymerisiert Vinylchlorid oder -bromid $CH_2 = CHCl$, $CH_2 = CHBr$ durch Wärme. Das polymerisierte Chlorid soll nun mit dem Chlorid des Butadienkautschuk identisch sein und außerdem soll es möglich sein, den Butadienkautschuk mit Zinkstaub daraus zu regenerieren.

Zu erwähnen wäre noch eine Methode, bei der man nicht von den einfachen Kohlenwasserstoffen ausgeht; sie ist Gegenstand des belgischen Patents Nr. 249382 der Gesellschaft „The Diamond Rubber Co.“. Die Erfindung beruht auf der direkten Behandlung bestimmter Alkohole, wie Isopropenyl-methylkarbinol im Autoklaven:

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3) = CH_2$$

von Pinakon oder dem Alkohol der Formel:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C(OH) \cdot (CH_3)_2$$

mit wasserentziehenden Mitteln. Das Ergebnis einer Erhitzung auf 150° nach 30—45 Tagen ist der entsprechende synthetische Kautschuk.

Der natürliche Kautschuk enthält nun Harze und stickstoffhaltige Bestandteile, denen von einer Reihe von Chemikern eine wesentliche Rolle zugeschrieben wird. Man hat dementsprechend den synthetischen Kautschuken, denen es öfter an Elastizität fehlt und die eine Neigung zum Erhärten zeigen, gewisse Mengen tierischer und vegetabilischer Proteine zugesetzt. So fügt Heinemann (Engl. Patent Nr. 1445, 1911) den noch nicht polymerisierten Kohlenwasserstoffen stickstoffhaltige Materialien bei.

Allgemeines über synthetische Kautschuke.

Fritz Frank (Tropenpflanzer **16**, S. 442) äußert in einer Veröffentlichung die Ansicht, daß der synthetische Kautschuk etwa die Eigenschaften eines Naturkautschuks mittlerer Qualität besitzt. Demgegenüber ist zu bemerken, daß die synthetischen Kautschuke mit den zur Zeit auf dem Markt befindlichen Sorten nicht vergleichbar sind, da sie gewisse Charakteristika besitzen, die es berechtigt erscheinen lassen, sie einer besonderen Klasse einzuordnen, zumal die verschiedenen Verfahren, die zur Herstellung dieser synthetischen Produkte führen, Kautschuke liefern, deren Eigenschaften stark voneinander abweichen. So lassen sich z. B. auf synthetischem Wege Sorten erzielen, welche die guten Eigenschaften der Naturkautschuke besitzen, während andere wieder vollkommen unbrauchbar sind. — Gewisse Fehler scheinen ihnen aber allen anzuhaften. Diese sind:

1. Die langsame Vulkanisation. — Die Vulkanisation verläuft bei einigen Produkten so träge, daß ein Teil der Hersteller überhaupt daran gezweifelt hat, daß sie mit Schwefel reagieren. Diese Unregelmäßigkeiten in der Vulkanisationsgeschwindigkeit können aber die synthetischen Kautschuke schon in Mißkredit bringen, da die Fabrikanten bei einer derartigen Komplizierung der Fabrikation sich bald von diesem Rohmaterial abwenden würden. Es ist aber zu hoffen, daß sich diese Schwierigkeiten noch beheben lassen werden.

2. Es ist bekannt, daß die Naturkautschuke in Benzol, Petroleum, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. löslich sind; diese Eigenschaft findet in der Fabrikation von Gummiwaren fortgesetzt Anwendung. Man hat nun festgestellt, daß die synthetischen Kautschuke in denselben organischen Flüssigkeiten kurz nach ihrer Herstellung löslich sind, daß sich aber diese Eigenschaft im Laufe der Zeit verliert und daß sie dann, in die Lösungsmittel gebracht, nur mehr stark quellen. Harries schreibt diesen Uebelstand einer unangenehmen Eigenschaft zu, die den dritten Fehler der synthetischen Kautschuke ausmacht.

3. Dieser dritte, schwerste Fehler, der der Mehrzahl der synthetischen Kautschuke anhaftet, ist ihre Empfindlichkeit gegen Licht- und Luftoxydation. Die Oberflächenoxydation bildet eine unlösliche Haut, welche die Einwirkung der Lösungsmittel verhindert. Eine Probe synthetischen Kautschuks z. B., die 2% Azetonextrakt zeigte, gab nach 32stündiger Belichtung mit einer Quecksilberquarzlampe 20% harzartiger Stoffe; bei anderen Sorten zeigt sich diese Verharzung schon beim Liegen an der Luft. Sie überziehen sich mit einer weißen Schicht und gleichzeitig tritt eine allmähliche Erhärtung ein. Andernteils gibt es aber auch Sorten synthetischer Kautschuke, denen dieser Uebelstand nicht anhaftet. So schien eine Probe synthetischen Kautschuks, nachdem sie zwei Monate dem Einfluß des Lichts ausgesetzt war, praktisch unempfindlich gegen dessen Einwirkungen zu sein. Dasselbe Muster zeigte andernteils auch Eigenschaften, die sehr ermutigend sind. So ließ es sich gut vulkanisieren und ertrug auch alle anderen Phasen des Verarbeitungsprozesses wie ein guter Naturkautschuk. Das Vulkanisat war nervig und elastisch.

4. Viele synthetischen Kautschuke sind leimig. Sie haften auf den Walzen des Mischwerks und man hat Mühe, sie davon abzulösen. Diese Eigenschaft zeigen besonders Produkte, die sich allmählich unter dem Einfluß des Lichts depolymerisieren.

Es wäre nun noch ein Gesichtspunkt zu beachten, der in der Literatur dieser synthetischen Produkte scheinbar übersehen worden ist. Die Mehrzahl der Darstellungsweisen benutzt die Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe als Zwischenprodukte; diese sind aber im allgemeinen sehr flüchtige Flüssigkeiten. Das Butadien z. B. ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. So wird es bei der industriellen Ausgestaltung dieser Verfahrens schwierig sein, eine beträchtliche Verdampfung dieser Körper zu vermeiden. Ob diese Dämpfe auch völlig wirkungslos auf den Organismus sind, muß die Zukunft lehren. Obgleich von unserer Seite keine systematischen Versuche nach dieser Richtung hin unternommen worden sind, so konnten wir doch beobachten, daß eine mit Isoprendämpfen geschwängerte Atmosphäre keine unmittelbare Beklemmung hervorrief. Der Geruch ist zwar sehr stark, man gewöhnt sich jedoch schnell daran. Mit der Zeit aber scheinen gewisse Störungen des Organismus zutage zu treten. Man empfindet eine Art Müdigkeit, die Gesichtsfarbe wird bleich, man wird schwach und bekommt Fieber. Ferner konnten wir Verdauungsstörungen beobachten. Zufälligerweise konnten wir auch schwere Störungen wahrnehmen, die durch Verschlucken einer

geringen Menge Isopren verursacht wurden. Der Chemiker, dem dies passierte, hatte an sehr starker Steigerung der Blutzirkulation zu leiden; die Zahl der Herzschläge erhöhte sich auf 140. Unter diesen Gesichtspunkten scheinen methodische medizinische Untersuchungen beim gegenwärtigen Stande der Frage am Platze zu sein.

Anmerkung der Redaktion. Mit den Ausführungen des Herrn Ingenieur Neef, die manchmal einen etwas einseitigen Standpunkt zu vertreten scheinen, möchte ich mich nicht in allen Punkten einverstanden erklären. Neef sagt z. B. (cf. S. 347): „Perkin fand eine interessante Reaktion, die Azetylen in folgender Weise umwandelt usw." Aber die angeführten Reaktionen waren meist nicht neu, und die wirklich neue, nämlich Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus dem Dichlorbutan bei 400° durch mit Kohlensäure gesättigten Natronkalk ist meines Wissens Harries (und nicht Perkin) patentiert worden. Escales.

Ueber die Löslichkeit der Nitrozellulosen in Aethylalkohol. (Schluß.)

Von Dr. H. Schwarz-Zürich.

Die Skizze ist nur als eine schematische aufzufassen, die nicht die absoluten Werte wiedergibt. Für jede andere Kollodiumnitrozellulose ergeben sich wieder andere Werte, nur die Kurvenform wird allein gemeinsam sein. Interessant ist die große Aehnlichkeit dieser Kurve mit der Viskositätskurve (siehe Kolloidzeitschrift 1913, Heft 1) So verlockend es auch gewesen wäre, Nitrozellulosen anderer Herkunft auf ihre Löslichkeit in Alkohol hin zu untersuchen, so mußte ich doch davon abstehen, da mir Nitrozellulosen aus anderen Fabriken unzugänglich waren. Aber für alle Kurven der Kollodium-Nitrozellulosen wird als Charakteristikum angenommen werden dürfen: a) Der plötzliche Aufstieg der Kurvenlinie innerhalb der ersten 5 Minuten; b) das Hin- und Herschwanken während einer folgenden, längeren oder kürzeren Zeitperiode und schließlich c) das allmähliche Abfallen der Kurve.

Daraus darf man schließen, daß die Alkohollöslichkeit während der Nitrierung anfangs regellos ab- und zunimmt und erst nach einem 40—50 Minuten dauernden Auf- und Abschwanken nach Ueberschreiten eines Löslichkeitsmaximums anfängt, in regelmäßiger Weise abzusteigen und in größtenteils alkoholunlösliche Nitrozellulose überzugehen.

5. Einfluß des Trocknens der Zellulose. Wenn die Alkohollöslichkeit einer Nitrozellulose mit der Bildung von Nitrohydro- und Nitrooxyzellulose Hand in Hand geht, so muß auch dem der Nitrierung vorausgehenden Trocknungsprozeß der Zellulose irgendein Einfluß zugesprochen werden Beruht doch gerade in der Umwandlung der Zellulose in Hydro- oder Oxyzellulose ein besonders in mehreren Patenten niedergelegtes Verfahren zur Löslichmachung einer Nitrozellulose — in Aetheralkohol. Chardonnet[1]) erreicht dies z. B. durch Erhitzen der Zellulose in einem Luftstrom auf 150—170° während 4—8 Stunden, Berl[2]) durch Erhitzen der Zellulose auf hohe Temperatur bei Gegenwart nitrierter, sauerstofffreier Gase, wie Kohlensäure oder Stickstoff.

In Zelluloidbetrieben setzt man das Papier, um es von der ihm anhaftenden hygroskopischen Feuchtigkeit zu befreien, einer Temperatur von 40° aus und bewahrt es in solchen Räumen auf. Die Frage nach zweckmäßiger Trocknung ist noch ein ungelöstes Problem. Es gibt Papiere, die nach dem Trocknen eine NaOH $\left(\frac{N}{10}\right)$-Lösung nach viertelstündigem Kochen sehr viel stärker gelb färben als vor dem Trocknen. Anderes Papier wird im Verlauf von Wochen und Tagen so spröde, daß es beim Verreiben mit den Fingern zu Pulver zerfällt. Wieder anderes wird gelb beim Trocknen oder färbt sich mit Methylenblau nach dem Trocknen viel dunkler und unauswaschbarer an. Man wird dieses Verhalten entweder auf eine allmähliche Zersetzung der Zellulose selbst oder, was nach C. Schwalbe wahrscheinlicher ist, „auf Zersetzung ihrer Verunreinigungen" zurückführen müssen. Es ist ja nicht ausgeschlossen, daß beim Erhitzen in der Atmosphäre eine allmähliche Oxydation einsetzt, viel wahrscheinlicher ist freilich, daß ein Gehalt an Oxyzellulose (von der Bleiche her) das Verhalten beim Erhitzen bedingt. Von gewissen Oxyzellulosen weiß man, daß sie bei 100° unter Gilbung Zersetzung erleiden.

Nichts scheint mir geeigneter, auf die Bedeutung der Qualität eines Papiers für seine Eignung zur Zelluloidfabrikation hinzuweisen, als diese Bemerkungen. Sie schließen auch die Forderung in sich, daß sich der Zelluloidchemiker mit dem Papierchemiker zu gemeinsamer Forschungsarbeit verbinde, im Interesse der Wissenschaft wie auch der Technik.

6. Stabilität der Nitrozellulose. Betriebserfahrungen scheinen darzutun, daß schlecht stabilisierte und nur in kaltem Wasser ausgewaschene Nitrozellulose beim Trocknen und Auspressen mit Alkohol darin eine größere Löslichkeit zeigen und einen größern Anteil an gequollener Nitrozellulose an den Alkohol abgeben als eine gut stabilisierte und mit heißem Wasser behandelte Nitrozellulose. Es ist aber sehr fraglich, ob es damit seine Richtigkeit hat. Es geht nicht an, aus Betriebsresultaten unmittelbare Schlüsse zu ziehen, besonders in der Chemie des Zelluloids, wo die Verhältnisse so kompliziert sind. Ein einwandfreier Beweis ist dafür nie erbracht worden. Und was die Löslichkeit in Aetheralkohol betrifft, so ist nach Berl und Klaye gerade das Gegenteil der Fall: Chemisch beständige Nitrozellulose hat nach ihren Beobachtungen eine größere Löslichkeit in Aetheralkohol als solche, welche nicht chemisch beständig gewaschen ist.

7. Temperatur der Zellulose. Es mag schließlich von Interesse sein, noch zu wissen, daß eine starke Herabsetzung der Temperatur[1]) Nitrozellulosen löslich macht, die bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich sind. Allerdings sind hier nicht Lösungen in Alkohol studiert worden, sondern solche in Aetheralkohol und in Aether. Immerhin ist auch diese Beobachtung imstande, auf die Möglichkeit eines Einflusses bei Alkohollösungen hinzudeuten.

Schwalbe weist in seiner „Chemie der Zellulose" p. 301 besonders auf obige Tatsache hin, indem er hervorhebt, daß ein Quellungsvorgang dabei stattfinde und die Lösung keine echte sei, sondern eine Pseudolösung. „Der tatsächlich verlaufende Lösungsvorgang wird nur dem Ineinandergreifen chemischer Verbindung des zu lösenden Stoffes mit dem Lösungsmittel einerseits, physikalischem Quellungsvorgang und Entstehung einer kolloidalen Lösung anderseits zu danken sein." Unter der angenommenen chemischen Bindung sind äther- und azetalartige Verbindungen zu verstehen, die im Ueberschuß des Lösungsmittels löslich sind und deren Bildung durch Zufügen von Chlorkalzium erleichtert wird. Diese eigentümliche Erscheinung beruht auf der Beobachtung, daß sich Kollodion in Alkohol löst, wenn dieser mit gewissen Mengen von Azetaten, Laktaten oder Chloriden versetzt oder verunreinigt ist.

Ist es im Hinblick auf diesen Sachverhalt nicht angezeigt, auf die Bedeutung der Unreinigkeiten im kommerziellen Alkohol in Bezug auf seine Lösungsfähigkeit der Kollodiumnitrozellulosen hinzuweisen und auf die

[1]) Chardonnet. Belg. Patent 97 110.
[2]) D. R. P. 199 885.

[1]) Schwalbe l. c. p. 301.

daraus sich ergebenden Folgen für den Betrieb? Ganz von selbst kommen wir damit auf die Beziehungen zwischen

II. Alkohollöslichkeit und Reinheit des Alkohols zu sprechen.

Worden teilt das Lösungsmittel der Nitrozellulosen in vier Klassen ein:

a) Direkte Lösungsmittel: vermögen Nitrozellulosen direkt zu lösen ohne Anwendung von Hitze oder Druck (Azeton, Amylazetat usw.).

b) Latente Lösungsmittel: lösen nur unter Anwendung von Hitze oder Druck oder beiden zugleich (Kampfer, Naphthol usw.).

c) Indirekte Lösungsmittel: Gemische von mehreren Stoffen, deren jeder für sich Nitrozellulose nicht zu lösen vermag (Aether-Alkohol, Chlorkalzium-Alkohol, Anilin-Aether, Phenol-Alkohol, Aethyl-Butylamylalkohol usw.).

d) Kombinierte Lösungsmittel: Gemische eines Lösungsmittels mit einem Nichtlösungsmittel. Letzteres wird hinzugefügt, in der Absicht, unerwünschte Eigenschaften des ersten auszulöschen. (Die Hygroskopizität des Azetons wird z. B. durch Zusatz von Amylalkohol beseitigt usw.)

Bemerkenswert ist schon die Tatsache, wie sich aus Punkt c ergibt, daß zwei Nichtlösungsmittel unter Umständen zu einem ausgezeichneten Lösungsmittel werden können, wenn sie miteinander vermischt werden. Wenn nun in einer solchen Mischung die eine Komponente stark im Uebergewichte ist, so kann der Fall eintreten, wo schließlich aus der andern Komponente eine fremde Beimengung oder eine Verunreinigung wird. Denken wir z. B. an das Verhältnis von 99:1. Man wird also eine Mischung von 98 pCt. Aether und 2 pCt. Anilin auch als einen Aether betrachten können, der mit Anilin (2 pCt.) verunreinigt ist und umgekehrt. Der Zelluloidchemiker hat sich nun beständig vor Augen zu halten, daß die Wirkung irgendeiner Verunreinigung in einem sogenannten Nichtlösungsmittel heute noch gar nicht vorausgesehen werden kann. Sie kann ganz ohne Einfluß sein, sie kann aber auch sehr beträchtlich zur Erhöhung der Löslichkeit einer Nitrozellulose beitragen. Einige Beispiele werden das, worauf es ankommt, klarer vor Augen treten lassen:

Worden hat z. B. eine Nitrozellulose von 11,18 Prozent N in Händen gehabt, die in absolutem Aether ganz unlöslich war. Als er diesen Aether dann mit 1 pCt. absolutem Aethylalkohol verunreinigte, zeigte sichs, daß 2,6 pCt. des Pyroxylins gelöst wurden!!

Absoluter Methylalkohol, mit 5 pCt. Azeton verunreinigt, wird zu einem ausgezeichneten Lösungsmittel für Nitrozellulose, während dieselbe Verunreinigung (5 pCt.) auf Amylalkohol keinerlei lösende Fähigkeit anzuregen vermag.

Ganz neulich hat Th. Chandelon*) die sehr interessante Feststellung gemacht, daß ein reines Aetheralkoholgemisch nicht so gut löst wie ein mit Wasser verdünntes. Quantitatives darüber wissen wir nict. Das einzige ist, daß nach Donge*) ein Wassergehalt von 6—10% vorteilhafter ist als ein solcher von 25%, welch letzterem Chardonnet seine besondere Aufmerksamkeit widmete.

Spill machte darauf aufmerksam, daß eine Nitrozellulose, welche sich nicht in Alkohol auflösen will, dazu gebracht werden kann, wenn man dem Alkohol etwas Benzol zusetzt. Ganz ähnlich wirkt auch Rizinusöl, obschon es an und für sich Nitrozellulose nicht zu lösen vermag. Worden führt l. c. eine große Anzahl von organischen Substanzen an, die sich ähnlich verhalten, wie Amyläther, Azeton, Aethylazetat, Amylalkohol usw. Spill war der erste, der die Bedeutung gewisser Kohlenwasserstoffe als Verunreinigungen deutlich erkannte. Aber auch anorganische Stoffe vermögen die Löslichkeit zu beeinflussen; auf Chlorkalzium ist ja bereits hingewiesen worden. Erwähnt sei nur, daß besondere Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Nitrozellulosen sich darauf gründen; in der Kunstseideindustrie machte man z. B. Gebrauch von Aluminiumchlorid, Manganchlorür, von Chlorderivaten, von Alkohol und Aethern usw. Wissenschaftliche Untersuchungen liegen darüber keine vor. Alles Material liegt in Patentschriften verborgen.

Es ist bei dieser komplizierten Sachlage nicht zu verwundern, wenn diese Verwirrung sich selbst gelegentlich in Wordens genanntem Werk bemerkbar macht. Man vergleiche z. B. Seite 160, wo er sagt: „Keiner der Alkohole oder einfachen oder zusammengesetzten Aether sind in reinem Zustande Lösungsmittel der Nitrozellulosen. Jeder beliebige einfache Alkohol gemischt mit jedem beliebigen Aether übt dagegen eine deutlich lösende Wirkung aus." Auf Seite 182 heißt es, nachdem überall zuvor diese Voraussetzung gemacht worden, plötzlich wieder: „Aethylalkokol stellt, wenn wasserfrei, ein Lösungsmittel für die niedern Nitrozellulosen dar. Sein Lösungsvermögen nimmt aber rasch ab mit zunehmender Verdünnung, so daß ein 95prozentiger Alkohol, praktisch genommen, als Nichtlösungsmittel für alle Nitrozellulosen anzusehen ist." Auch darüber entschloß ich mich, selbst einige Erfahrungen zu sammeln. Ein Betriebsfehler gab dazu den Anstoß. Es hatte sich gezeigt, daß der beim Alkoholtrocknungsverfahren von der hydraulischen Presse ablaufende Alkohol in der heißen Jahreszeit bedeutend mehr Nitrozellulose gelöst enthielt als im Winter und zwar durchschnittlich:

Im Sommer (Alkoholtemp. 30° C.) 4—5 g NC. pro l. Alk. (95 pCt.)
Im Winter „ 8° C.) 2—3 g „ „ „ „ (95 pCt.).

Diese Beobachtung führte zur Untersuchung der Abhängigkeit der Alkohollöslichkeit von der Temperatur und Stärke des Alkohols. Bemerkt sei, daß hierzu kein technischer Alkohol genommen wurde, sondern ein absoluter und reiner Alkohol, der jeweilen durch Verdünnen mit destilliertem Wasser auf die gewünschte Stärke gebracht wurde. Die dazu angewandte Nitrozellulose wurde fabrikatorisch hergestellt und stammte in allen Fällen vom gleichen Muster. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende:

Stärke des Alkohols in Gew. Prozent	1000 ccm Alkohol lösen in der Siedehitze Gramm	Isolierte Punkte
100	178,0	—
99	30,4	—
98	24,5	—
97	21,1	—
96	18,3	—
95	15,0	17,0
94	11,8	14,4
93	9,0	11,9
92	5,8	8,0
91	3,5	—
90	1,6	—
89	sehr gering	—
88	nichts	—

Die isolierten Punkte ergeben die Löslichkeit desselben Nitrozellulosemusters in technischem Alkohol von entsprechender Stärke. Es zeigt sich also deutlich, daß die höhere Löslichkeit auf das Konto der in ihm enthaltenen Verunreinigungen zu setzen ist. Immerhin scheinen die Kurven annähernd parallel zu verlaufen.

Die Tabelle gibt an, wie viel bei einmaligem Kochen ein Alkohol von einer und derselben Nitrozellulose aufzunehmen vermag.

In der Kälte gestalten sich die Löslichkeitsverhältnisse folgendermassen:

*) „Kunststoffe" 1913, p. 71. Vgl. auch Schwalbe, l. c. p. 301.

Stärke des Alkohols: Prozent	1000 ccm. Alk. lösten: Gramm
100	16,9
99	9,9
98	6,2
97	4,96
96	3,8
95	3,0
93	2,01
92	1,18
91	0,58
90	0,12
89	nichts.
94	2,6

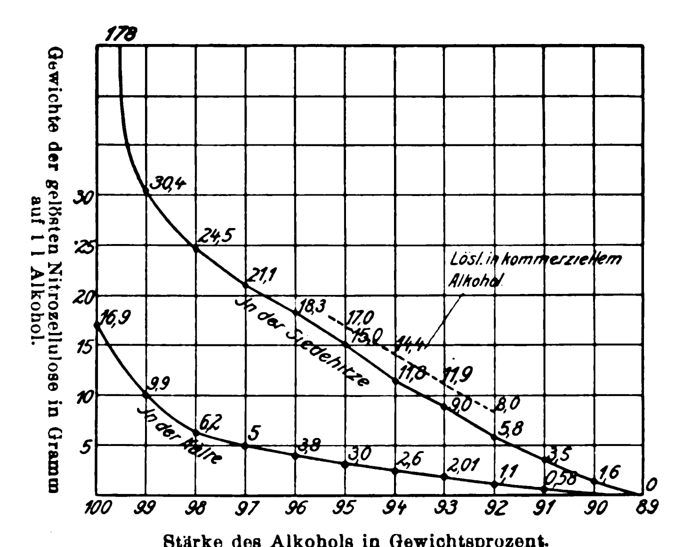
Die graphische Uebertragung dieser Zahlen führt zu nebenstehenden Kurvenbildern:

Bei der Ueberprüfung dieser Tabellen mit verschiedenen andern Nitrozellulosen ergab sich, daß die Alkohollöslichkeiten für andere Nitrozellulosen wieder verschieden sind und zwar bald höher, bald niedriger. Nur so läßt sich die schon erwähnte Behauptung in Wordens Buch begreifen und entschuldigen, worin gesagt wird, daß ein 95prozentiger Alkohol, praktisch genommen, keine Nitrozellulose mehr zu lösen imstande sei.

Aus vorliegenden Untersuchungen sollte sich der Schluß von selbst ergeben haben, daß Löslichkeitsangaben einer speziellen Nitrozellulose in gemischten Lösungsmitteln nur eine Bedeutung haben können, wenn der Reinheitsgrad der einzelnen Lösungsmittel genau angegeben und das Verhältnis bezeichnet wird, in welchem sie miteinander gemischt sind. Bei einfachen „Lösungsmitteln" sollte außerdem noch der Stärkegrad angegeben werden.

Denn die Literatur ist so reich an unerklärlichen Lösungsanomalien und so widersprechend sind die Resultate selbst der namhaftesten Autoren auf diesem Gebiet, daß Löslichkeitsangaben der Nitrozellulosen nur mit größter Vorsicht und Zurückhaltung aufgenommen werden sollten.

Die praktische Bedeutung der hier resultierenden Ergebnisse soll Gegenstand einer späteren Besprechung werden.



Löslichkeitskurve einer Nitrozellulose in Alkohol (pur).

Referate.

Igel: Der Schutz des Holzes gegen Fäulnis, unter besonderer Berücksichtigung der Holzschwellenimprägnierung. (Techn. Rundschau 1913, Nr. **30** und **33**.)

Die Ursache der Zerstörung des Holzes durch Fäulnis sind mikroskopisch kleine Fadenpilze; der Träger der Fäulnis ist der Holzsaft, besonders durch seinen Gehalt an Eiweiß, Stärke und anderen leicht zersetzlichen Massen. Das Endprodukt der Fäulnis besteht aus einer bräunlich gefärbten, faulen, feuchten, nach Erdreich oder Pilzen riechenden Masse von faserigem oder krümeligem Bruch. Dort, wo der Feuchtigkeitswechsel am stärksten ist, also an und in der Bodenfläche, bildet sich die Fäulnis am ehesten und nimmt am schnellsten zu. Die Fäulniserreger brauchen zu ihrer Entwicklung und Erhaltung einen geeigneten Nährboden sowie ferner Luft, Feuchtigkeit und eine gewisse Wärme. Beim Fehlen nur eines dieser Faktoren ist ihnen ihre Daseinsmöglichkeit genommen und der Fäulnisprozeß kann nicht vonstatten gehen. — In der Praxis kann man die Hölzer dem schädlichen Wechsel von Feuchtigkeit und Trockenheit sowie dem Luftzutritt nicht entziehen. Eine größere Lebensdauer erhalten die Hölzer erst dann, wenn sie mit fäulniswidrigen Stoffen behandelt werden, und zwar müssen die Tränkstoffe derart gewählt sein, daß sie die Fäulniserreger töten, die schädlichen Reste der Saftbestandteile (Eiweiß und Stärke) in unlösliche Verbindungen überführen und mit dem Wasser keine löslichen Verbindungen eingehen. Zu diesem Zwecke muß sich das Antiseptikum in flüssiger oder gasförmiger Form befinden. Der Tränkung der Hölzer gehen als Vorbereitungsstadien Trocknen, Auslaugen, Dörren und Dämpfen voraus. Bezüglich der Tränkungsfähigkeit der verschiedenen Hölzer ist folgendes zu sagen: Vollkommen durchtränkungsfähig ist alles Splintholz und außerdem das farblose Kernholz der Laubhölzer. Unvollkommen, doch meist noch genügend durchtränkungsfähig ist das von Natur aus trockene, aber farblose Kernholz aller Nadelhölzer, wobei das viele Vorhandensein von Harz das Imprägnieren erschwert. Nicht imprägnierbar sind alle schon von Natur aus mit einem Farbstoff im Kern durchtränkten Hölzer sowie Hölzer mit Farbenfehlern, das heißt mit Abweichungen von der normalen Farbe des Splint- oder Kernholzes. — Man unterscheidet die verschiedenen Tränkungsverfahren 1. nach der Behandlung der Hölzer beim Tränken und 2. nach den Stoffen, welche zum Tränken verwendet werden. Ad 1 unterscheidet man, ob die Tränkungsstoffe ohne äußeren Druck, nur durch Eintauchen, mit geringem Druck oder mit Hochdruck auf die Holzfläche wirken. Ad 2 sind entweder wässerige Metallsalzlösungen ($CuSO_4$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$) oder ölige Flüssigkeiten (Steinkohlenteeröl) in Gebrauch. Demnach ergeben sich vier Hauptverfahren zum Tränken von Hölzern: a) Tränken mit Kupfervitriol unter schwachem Druck auf das Hirnholz (Boucherie 1841), b) Tränken mit Quecksilberchlorid ohne Druck (Kyan 1832), c) Tränken mit Zinkchlorid unter Hochdruck gegen alle Holzflächen (Burnett 1838), d) Tränken mit Steinkohlenteeröl unter Hochdruck gegen alle Holzflächen (Bethell 1838). — Man hat eigene Fäulniskammern angelegt (z. B. die Rütgerswerke in Stendal), um den Wert der Imprägnierungsstoffe möglichst genau zu bestimmen. — Es werden die einzelnen Verfahren besprochen, die Nachteile bei der Tränkung mit Metallsalzen erörtert, sodann das Tränken mit Teeröl hervorgehoben. Das heute zur Schwellenimprägnierung verwendete Steinkohlenteeröl ist ein Gemenge von verschiedenen, schwer verdunstbaren Oelen. Konservierende Eigenschaften im Teeröl besitzen hauptsächlich seine hochsiedenden neutralen Bestandteile, nicht etwa die Karbol- oder Teersäuren. Das Imprägnierverfahren mit Teeröl wirkt auch dadurch günstig, daß das Oel mit der Zeit durch Oxydation und Verharzung immer fester wird und die Zellwandungen mit einer für Wasser und Luft undurchlässigen festen Schicht bekleidet; infolgedessen wächst auch die Festigkeit des Holzes gegen mechanische Angriffe. Zu den Nachteilen des Verfahrens gehört der hohe Preis, weil man nur durch vollständige Sättigung des Holzes mit großen Mengen Oel eine zufriedenstellende Durchtränkung des Holzes zu erreichen glaubte. Man wendet neuerdings Sparverfahren an, um mit geringeren Oelmengen auszukommen; ein hieher gehöriges Verfahren ist das von Rüping, das ausführlich beschrieben wird. —s.

Benjamin Jablonower: A Study of the Velocity of Reaction between Phenol and Formaldehyde. (Journal American Chemical Society, Vol. XXXV, No. 6; Juni 1913. Seite 811 bis 920.)

Die Beurteilung, wie weit die Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd vorgeschritten ist, wird gewöhnlich durch Beobachtung und Abschätzung des Flüssigkeitsgrades ermöglicht. Es lag daher der Gedanke nahe, durch exakte Messungen des Flüssigkeitsgrades mittels Viskosimeter o. dgl. die Phasen der Reaktion genauer zu bestimmen, die Methode erwies sich jedoch praktisch nicht anwendbar. Da aber der Flüssigkeitsgrad unter anderm auch vom spezifischen Gewicht abhängt, so beschloß der Verfasser, das spezifische Gewicht als Maß für das Fortschreiten der Reaktion zu verwenden und die Beziehungen, die zwischen beiden bestehen, aufzudecken.

Für die Versuche wurden große Probierröhren von 3 cm Durchmesser und 30 cm Länge mit ihrem Inhalt, der aus krystallinischer Karbolsäure (Phenol), einer 40prozentigen Lösung von käuflichem Formaldehyd und einer Normallösung von Ammoniumhydroxyd als Katalysator auf einem Wasserbad erwärmt. In jede Probierröhre war ein Hydrometer zur Beobachtung des spezifischen Gewichts und ein

Thermometer gestellt. Es wurden drei Serien von Versuchen vorgenommen: 1. Mit ein Gewichtsteil Formaldehydlösung und ein Gewichtsteil Karbolsäure; 2. mit zwei Gewichtsteilen Formaldehydlösung und ein Gewichtsteil Karbolsäure; 3. mit dem umgekehrten Verhältnis. Zu allen drei Serien kamen Zusätze von 2, 4, 6, 8 und 10 Prozent Ammoniumhydroxyd (Volumprozente), und die Versuchstemperaturen betrugen 65, 70, 75, 85 und 90°. Zu untersuchen war, in welcher Weise die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt wird: 1. Von einer Aenderung im Mengenverhältnis des Formaldehyds; 2. von einem vermehrten Zusatz des Katalysators; 3. von einer Erhöhung der Temperatur, auf welche die Mischung erhitzt wird. Bemerkt sei noch, daß der Versuch, was das Material und die Apparatur (Wasserbad, Thermometer etc.) anbelangt, ziemlich roh ausgeführt wurden, so daß man keine quantitativen Daten, sondern nur einige allgemeine Resultate erhielt, die sich kurz so aussprechen lassen: 1. Mit der Dauer der Erhitzung nahm das spezifische Gewicht zu, die Geschwindigkeit dieser Zunahme aber wurde geringer. 2. Die Geschwindigkeit der Zunahme im spezifischen Gewicht wächst mit der Temperatur und dem Prozentsatz des kondensierenden Mittels. 3. Genügend regelmäßige Ergebnisse wurden bei einem möglichst großen Ueberschuß an Formaldehyd erzielt. 4. Es ist vielleicht möglich, die Zunahme des spezifischen Gewichts aus einer Gleichung zu berechnen, deren Anwendungsgebiet indessen sehr beschränkt ist. Der Verfasser will diese Versuche auch mit anderen Katalysatoren fortsetzen, namentlich mit Natron- und Kalilauge und verschiedenen Salzen von Kalium und Natrium. Boerner.

K. Robez. Ueber die Herstellung schwarzer Tusche. (Farben-Zeitung 1913. XVIII. Seite 1775).

Zur Herstellung von schwarzer Tusche dient eine besonders leichte Sorte von Oel-, Harz- oder Flammenruß, der mit Natronlauge (15—20 %) gekocht und später sehr sorgfältig mit Wasser gewaschen wird, bis letzteres klar abfließt und nicht mehr alkalisch reagiert. Nach dem Trocknen entsteht ein loses, feines Pulver, das sich für gedachten Zweck viel besser eignet, als nur kalzinierter Ruß. Als Binde- oder auch Fixierungsmittel dient vor allem Hausenblase, die vor den übrigen Materialien (Leim, Gelatine, Gummi arabicum) die großen Vorzüge hat fest, elastisch, geruchlos und nicht leicht wasserlöslich zu sein, auch schwer zu gelatinieren und lange haltbar zu sein, ohne in Fäulnis überzugehen. Zusätze von Nüancierungsmitteln wie Sirup, Katechu, Sepia, Zichorienextrakt, auch Zucker, Glyzerin, sollen praktisch überflüssig sein Moschustinktur wird häufig beigefügt, um den Rußgeruch zu verdecken. Es folgt Angabe von Rezepten zur Herstellung von Chinatusche, Tuscheschwärze aus Anilinsalz und von flüssiger Tusche. F. Z.

Peter Pooth. Zur Chemie der Harze und Kopale. (Farben-Zeitung. 1913. XVIII. Seite 2280).

Verfasser bringt eine zusammenfassende, kurze Arbeit über die Harzchemie, deren Stoff er einschlägigen Dissertationen entnimmt, wobei er von der Ansicht ausgeht, daß der beschäftigte Fachmann kaum Zeit finden wird, über die dort zum Teil sehr erschöpfend, aber auch weitschweifig behandelte Materie selbst nachzulesen. F.Z.

E. J. Fischer. Lösungsmittel der Lackindustrie. (Farbe und Lack 1913. Seite 217).

Verf. teilt diese ein in: 1. Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische der Fett- und aromatischen Reihe, sowie Terpene. 2. Alkohole und wirkliche Aether. 3. Chlorhydrine. 4. chlorierte Kohlenwasserstoffe der Fett- und aromatischen Reihe. 5. Ketone. 6. Säuren. 7. Säureester. 8. Schwefelverbindungen. 9. Terpenderivate. 10. Diverse andere Verbindungen verschiedener Körperklassen. F. Z.

F. W. Hinrichsen: Ueber natürlichen und künstlichen Kautschuk. (Ber. deutsch. pharm. Ges. 1912, XXII, 531). Unter den 1910 in Deutschland eingeführten Waren steht der Kautschuk an erster Stelle mit 200 Mill. Mark. (1/5 des Gesamtimportes.) 1911/12 Weltproduktion 93.669, Weltverbrauch 99.564 Tonnen. Neben dem Wildkautschuk spielt der Plantagenkautschuk schon eine große Rolle. Von letzterem exportierten die malayischen Staaten 1906 noch nicht 2 Mill. lbs., 1910 schon 25 Mill. lbs. Die Formel für die eigentliche Kautschuksubstanz hält Verf. für „noch keineswegs einwandfrei". Die Synthese geht meist vom natürlichen und künstlichen Isopren aus, aber auch vom Kohlenwasserstoff Erythren und vom Dimethyl Butadien. Die Synthese ist über Reagensglasversuche längst hinaus, im Deutschen Museum in München liegt ein Block von 20 kg des synth. Produktes, der aus einem weit größeren Block herausgeschnitten wurde. Beim natürlichen Produkt kommt viel auf die Koagulation des Milchsaftes an. Verdünnt man den Milchsaft einfach mit Wasser, dann ist der K. nicht „nervig"; gut wirkt 0.1 Prozent wässr. Kochsalzlösung. Bei 10 Prozent wässr. Kochsalzlösung verliert der Kautschuk seine Elastizität. Meist wird mit Säure koaguliert. Pahl empfiehlt gasförmige Kohlensäure. Durch nachfolgendes Waschen werden die Verunreinigungen (Sand, Rinde u. a.) entfernt. Der gewaschene, „technisch reine" Kautschuk besteht nicht nur aus $C_{10}H_{16}$, sondern enthält mineralische Bestandteile, eiweißartige Körper und sog. „Harze", d. h. azetonlösliche Anteile. Die technisch wertvollsten Produkte (Para, Ceylon) zeichnen sich durch optische Inaktivität und weitgehende Verseifbarkeit der Harze aus („Dead Borneo" 100 Prozent. Para 15 Prozent Unverseifbares). Den Schluß bilden Mitteilungen über Vulkanisation, chemische und technische Prüfung.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. Nr. 263159 vom 13. II. 1912. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung harzartiger Produkte. Es wurde gefunden, daß man harzartige Produkte von sehr wertvollen Eigenschaften erhält, wenn man auf Dihydrobenzol, seine Homologen, die Derivate und Ringisomeren dieser Körper sowie auf Stoffe, welche in diese Körper übergehen können, wie Dichlorcyklohexan, Kondensationsmittel zweckmäßig in der Wärme einwirken läßt, wobei man indessen eine allzuheftige Wärmeentwicklung vermeiden muß z. B. dadurch, daß man milde wirkende Mittel benutzt, oder daß man stark wirkende Mittel in geeigneter Weise verdünnt oder sie allmählich zusetzt oder in kleinen Mengen verwendet. Man erhält so auch mit Schwefelsäure wertvolle Produkte, wenn man sie z. B. unter Verdünnung mit geeigneten Lösungsmitteln in der Wärme zur Anwendung bringt. Es werden z. B. 200 Teile Dihydrobenzol mit 500 Teilen Eisessig und 30 Teilen konzentrierter Schwefelsäure 7 Stunden zum Sieden erhitzt; man destilliert alsdann den Eisessig im Vakuum ab und entfernt aus dem Rückstand die Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser und Sodalösung. Das dann erhaltene Produkt bildet nach dem Trocknen eine feste, klare, durchsichtige, glasartige Masse. Es ist leicht löslich in Benzol, Terpentinöl u. dgl. und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel als festhaftender Ueberzug. Die Schwefelsäure kann in ziemlichen Grenzen geändert werden. Als Kondensationsmittel können auch Alkalimetalle verwendet werden. S.

D. R-P. Nr. 263716 vom 31. X. 1911, Zus. zu D. R.-P. Nr. 261677. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Paraffinreihe. Das Hauptpatent betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halogenderivaten der Paraffinreihe, welches darin besteht, daß man diese Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des Methans in Dampfform mit dem Halogen im Dunkeln mischt und diese Mischung sodann einem künstlich erzeugten, an chemisch wirksamen Strahlen reichen Licht aussetzt. Es wurde nun gefunden, daß sich an Stelle der chemisch wirksamen Strahlen auch stille elektrische Entladungen verwenden lassen. Schon bei verhältnismäßig niedriger Spannung tritt sofort Halogenierung ein. Es wird z. B. in einem mit Kolonne versehenen emaillierten Kessel Normalpentan zum Sieden erhitzt; die Dämpfe werden mit Chlor gemischt, zweckmäßig so, daß stets Pentandampf im Ueberschuß ist, und in schnellem Strome durch ein Gefäß geleitet, in dem stille elektrische Entladungen mit einer Spannung von z. B. 12000 Volt erzeugt werden. Als Entladungsgefäß kann z. B. ein Ozonisator beliebiger Konstruktion dienen: seine Maße sind der Menge der zu verarbeitenden Stoffe und der benutzten Spannung anzupassen. Das Gefäß ist mit einer Kühlvorrichtung verbunden, durch welche die Reaktionswärme abgeleitet werden kann. Die das Reaktionsgefäß verlassenden Dämpfe werden kondensiert und die Salzsäure wird abgeleitet. Das Destillat wird fraktioniert und unangegriffener Kohlenwasserstoff in den Prozeß zurückgeleitet. Die Ausbeute an Monochlorierungsprodukt ist annähernd quantitativ. Das Produkt besteht hauptsächlich aus 1- und 2-Monochlorpentan. S.

D. R.-P. Nr. 264007 vom 30. IX. 1910. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Das Verfahren besteht darin, daß Trimethyläthylenbromid

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr\text{-}CHBr\,.\,CH_3$$

mit organischen Basen behandelt wird z. B. werden 230 Teile Trimethyläthylenbromid in 700 Teilen Chinolin gelöst und langsam auf 130—150° Innentemperatur erhitzt. Durch eine dem Kessel aufgesetzte Fraktionierkolonne wird dafür gesorgt, daß nur der zwischen 34 und 41° siedende Anteil überdestilliert. Das Destillat besteht zur Hauptsache aus Isopren. Statt Chinolin lassen sich Chinaldin, Pyridin, Dimethylanilin usw. verwenden. S.

D. R.-P. Nr. 264264 vom 27. VII. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Leverkusen b. Köln und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Erythren kann dadurch erhalten werden, daß man primären oder sekundären Butylalkohol bei Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung befördernden Mitteln wie Tonerde, Kieselgur, auf höhere Temperaturen erhitzt. Es spaltet sich dabei aus dem Alkohol Wasser ab. Man destilliert z. B. durch ein glühendes Quarzrohr normalen Butylalkohol. Es entweicht ein brennbares Gas unter Abscheidung von Wasser. Aus dem verflüssigten Gas lassen sich durch fraktionierte Destillation beträchtliche Mengen Erythren gewinnen. Die Ausbeute beträgt etwa 15 pCt. der Theorie. Aus sekundärem Butylalkohol erhält man etwa 20 pCt. der Theorie an Erythren. S.

D. R.-P. Nr. 264008 vom 15. III. 1911. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Diolefinen. Man erhält Diolefine von großer Reinheit und in guter Ausbeute, wenn man Dihalogenparaffine oder Monohalogenalkylene dampfförmig bei höherer Temperatur und am besten unter vermindertem Druck auf feste halogenwasserstoffbindende Stoffe wie Aetzkalk, Calciumhydroxyd, Calciumkarbonat, Natronkalk usw. einwirken läßt, Es wird z. B. Trimethyläthylenbromid

$$(CH_3)_2CBr — CHBr — CH_3$$

bei 30—50 mm Druck und 450° über Aetzkalk geleitet und die Dämpfe

werden in einer mit Kohlensäuretoluolmischung auf — 80° gekühlten Vorlage verdichtet. Man erhält so Isopren in guter Ausbeute und von großer Reinheit. In gleicher Weise wird Isopren in guter Ausbeute erhalten beim Ueberleiten von 2.4 — Dibrom — 2-methylbutan

$(CH_3)_2CBr - CH_2 - CH_2Br$

oder 3.4 — Dibrom — 2-methylbutan

$(CH_3)_2CH - CHBr - CH_2Br$

über Aetzkalk bei 500° und 30 mm Druck. S.

D. R.-P. Nr. 264245 vom 29. XII. 1911. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg. Verfahren zur Ueberführung des aus natürlichen Ausgangsmaterialien stammenden Rohbutadiens in eine zur Polymerisierung geeignete Form. Aus z. B. Rohbenzolvorlauf wird der Schwefelkohlenstoff z. B. durch alkoholisches Kali entfernt, darauf wird das anwesende Cyklopentadien durch Erhitzen in ein höheres Polymeres übergeführt, die Kohlenwasserstoffe vom Charakter des Azetylens werden mit Hilfe ihrer Natriumverbindungen entfernt und das Butadien wird durch Fraktionieren auf den gewünschten Reinheitsgrad gebracht. Die Entfernung des Schwefelkohlenstoffes und des Cyklopentadiens können in einer Operation durch Erhitzen des Ausgangsmaterials vorgenommen werden, auch kann die Entfernung des Cyklopentadiens und der Azetylene in einer Operation durch Behandlung mit Natrium vorgenommen werden. S.

D. R.-P. Nr. 264246 vom 17. XII. 1912. Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik in Mannheim-Neckarau. Verfahren zur Darstellung von Camphen. Das Verfahren besteht darin, daß Pinenhaloidhydrate mit Ammoniak bei Gegenwart eines Phenols erhitzt werden. In 1250 kg Kresol z. B. oder die entsprechende Menge eines anderen Phenols werden 105 kg Ammoniak unter Kühlung eingeleitet und diese ammoniakalische Kresollösung wird mit 1000 kg Pinenchlorhydrat in einem Autoklaven auf 180—220° erhitzt. Nach 5 bis 6 Stunden ist die Reaktion beendet. Das überschüssige Ammoniak wird in Kresol abgeblasen und darin aufgefangen. Darauf werden durch Dekantation oder Destillation Chlorammonium, Kresol und Camphen voneinander getrennt. Man erhält das Camphen als vollständig chlorfreies, rein weißes, festes Produkt in nahezu theoretischer Ausbeute. Das Kresol wird fast quantitativ wiedergewonnen, während bei allen Phenolalkaliverfahren infolge Verharzung nicht unbeträchtliche Phenolverluste eintreten. Das Verfahren verläuft schneller als mit alkoholischem, wässrigem oder gasförmigem Ammoniak. S.

D. R.-Patent Nr. 264291 vom 12. Juni 1912. Dr. Hermann Küchle in Darmstadt. Verfahren zur Gewinnung eines Klebstoffes. Es wurde schon mannigfach versucht, die Brauereiabfälle Hefe, Kühlschifftrub und Faßgeläger) gewerblich zu verwerten. Von der Erwägung ausgehend, daß eine gewinnbringende gewerbliche Verwertbarkeit dieses Materials nur dann möglich sei, wenn ein Verwendungszweck gefunden werde, der einerseits keine umständliche Bearbeitung des Rohmaterials fordere, andererseits, gewissermaßen nebenbei, den vorhandenen Alkohol als Nebenprodukt zur Deckung der Kosten des Rohmaterials liefere, suchte und fand Erfinder, daß ein derartig geeigneter Verwendungszweck die Ausnutzung des großen Eiweißgehalts des Rohmaterials sei, und zwar zur Gewinnung eines Klebstoffs. Es enthält nämlich die Hefe 53 Prozent, der Kühlschifftrub dagegen bis zu 82 Prozent Eiweiß. Versuche, die Klebfähigket des Eiweißes durch Abdampfen im Vakuum unter Erwärmung zu entwickeln (wobei von selbst der Alkohol abläuft und aufgefangen werden kann), schlugen zunächst fehl: das übermäßige Schäumen des Rohmaterials im Vakuum machte das Abdampfen fast unmöglich, und das gewonnene Material genügte den Anforderungen eines Klebstoffes in keiner Weise; die Klebkraft war ungenügend; die Masse schied beim Stehen sofort Wasser ab, gärte weiter und wurde in kurzer Zeit verdorben. Ein weiterer Mißstand war die schlechte Haltbarkeit des zur Verarbeitung gelangenden Rohmaterials, das beim Lagern rasch in starke Gärung fällt und schnell verdirbt. Da es bekannt ist, daß man mit schwefliger Säure die Gärung unterbrechen kann, wurde dem Rohmaterial, um es haltbar zu machen, schweflige Säure zugesetzt. Dabei wurde die überraschende Entdeckung gemacht, daß dieser Zusatz von schwefliger Säure zu dem zur Verarbeitung gelangenden Rohmaterial nicht bloß dessen Gärung unterbricht, sondern auch bewirkt, daß das überaus störende Schäumen im Vakuum unterbleibt, und daß vor allem ganz unerwarteter Weise der Klebbrei bedeutend an Klebkraft gewinnt und kein Wasser mehr abscheidet, sondern auch bei langer Lagerung durchaus homogen bleibt und, ohne irgendwie nachzugären oder zu verderben, nur langsam eintrocknet und sich beliebig lange hält. Das gleiche günstige Resultat ergab sich auch bei Anwendung anderer Stoffe, die die Gärung unterbrechen, z. B. Bisulfit, Phenol, Borsäure, Superoxyden u. ä. K.

Britisches Patent Nr. 11274/1912. Samuel Cleland Davidson in Belfast (Irland). Verfahren zur Extraktion oder Koagulation des Kautschuks aus bezw. in dem Latex. Der mit einer Säure oder sauren Substanzen ausgefällte Kautschuk wird mit einer neutralisierenden Lösung (enthaltend ein lösliches Alkalisalz oder Sulfid), die geeignet sind, mit der eventuell vorhandenen Säure naszierenden Schwefel zu geben, behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 455556. Louis Dautreppe. Verfahren zum Imprägnieren von Holz. Das Holz wird nach und nach mit Lösungen von Alkalisilikat von verschiedenen Konzentrationen behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 455751. Sebastian Endrödi in Ungarn. Verfahren zum Konservieren und Restaurieren von Holzgegenständen. Der Holzgegenstand wird gut getrocknet in geschmolzenes Paraffin, das bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, bei 100° C. jedoch schmilzt, eingetaucht, darin gekocht und dann das Ganze erkalten gelassen. Dann erwärmt man die Gegenstände bis zum Erweichen des Paraffins, nachdem man sie in eine Paraffinlösungsflüssigkeit eingetaucht hat. K.

Französisches Patent Nr. 455621. John Lowman. Apparat zum Imprägnieren oder Behandeln von Holzgegenständen. Der Apparat besteht aus einer festen Heizkammer, in die durch eine Tür eine Drahttrommel auf einem beweglichen Gestell eingeführt werden kann. Ferner sind Vorrichtungen vorgesehen, um diese Trommel während des Erhitzens und Abkühlens drehen zu können. K.

Französisches Patent Nr. 455561. Joaquim dos Santos Victor Duarte. Verfahren zur Konservierung von organischen Geweben und vegetabilischen Zellen. Man behandelt das Material mit flüssiger Bronze, der man Kupfer, Zinn, Phosphor, Zink, Aluminium, Mangan, Thymol, Blei und Kampfer oder dessen Salze oder Derivate oder Alaune zusetzt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. 262956 vom 15. Januar 1911. Pneudichtol-Gesellschaft m. b. H. in Hannover. Kitt für Fahrradreifen. Eine halbflüssige, beim Erstarren elastisch bleibende Dichtungsmasse, die zum selbsttätigen Ausbessern von Verletzungen des Luftreifens von Fahrrädern, Kraftfahrzeugen u. dgl. verwendet werden soll, wird in folgender Weise hergestellt. Einer wässerigen Lösung von äußerst fein verteiltem, möglichst zu einem Mehl zerriebenem Gummi arabicum wird eine Menge von weißem Dextrin zugesetzt. Hierauf läßt man so lange stehen, bis eine vollständige Lösung erfolgt ist. Zu letzterer fügt man unter ständigem Umrühren ganz allmählich Antimonpentasulfid und hierauf Chlormagnesium zu gleichen Teilen zu. Schließlich versetzt man das Ganze mit Talkum. Statt Chlormagnesium können auch andere hygroskopische Chloride und statt Talkum andere Silikate als Zusätze Verwendung finden. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Amerikanisches Patent Nr. 1048912. Wilson Stricklor in Columbus (Ohio). Hitzebeständiges vulkanisiertes Gewebe. Man verleibt einem Gewebe eine gemahlenen Glimmer und pulverisierten Asbest enthaltende Kautschuklösung ein. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 264123 vom 10. I. 1912. Dr. Iwan Ostromisslensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Substanzen. Es wurde festgestellt, daß bei der Behandlung von Lösungen des Vinylbromids oder Vinylchlorids mit Zinkstaub in Gegenwart von Alkohol oder anderen Metallen oder Metallmischungen, z. B. durch mit Kupfer überzogenen Zinkstaub, Aluminiumamalgam, Natrium u. dgl., ein mit den ersten Gliedern der homologen Reihe des natürlichen Kautschuks identischer Stoff entsteht. Bei der Behandlung des polymerisierten Vinylbromides oder -chlorides mit aromatischen Aminen, alkoholischem oder wässerigem Aetzkali, oder Erhitzen in einer Flüssigkeit, wie Naphthalin, Nitrobenzol oder dgl., erfolgt Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure. Es bildet sich ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung (CH)n, der sich bei 150 bis 200° schwarz färbt; er ist harzartig, elastisch und läßt sich sehr leicht vulkanisieren. Das Bromid des natürlichen Parakautschuks oder das Bromid des nach Harries hergestellten Butadienkautschuks verhält sich in analoger Weise. Beispiel. Man löst 5 g polymerisiertes Vinylbromid in 75 ccm Chlorbenzol. Zu der Lösung gibt man unter Rühren 15 bis 20 ccm reinen Alkohols bis zum Auftreten der Trübung und kocht die Mischung mit 6 g Zinkstaub (Theorie 3 g) im Oelbade 2 bis 3 Stunden. Das Erhitzen wird eingestellt, wenn eine kleine Menge der filtrierten Mischung bei Zusatz von Alkohol nur eine ganz geringe Menge eines weißlichen Niederschlages absetzt. Die Reaktion verläuft fast quantitativ. Es bilden sich nur spurenweise harzige Beimischungen. Der Butadienkautschuk wird in Form eines fortlaufenden sehr feinen Bandes erhalten. Die Analyse entspricht der Formel $(C_4H_6)n$. Die Verbindung vereinigt sich mit Brom, gibt das Nitrosit und läßt sich vulkanisieren. Zur Gewinnung eines chemisch reinen Stoffes verwendet man vorteilhaft eine unterhalb der Theorie liegende Menge von Zink. Bleibt am Ende der Reaktion der kautschukähnliche Stoff in Lösung, so wird das Gemisch vom Zinkstaub abfiltriert; dann destilliert man das Lösungsmittel mittels Wasserdampf ganz ab (es kann bis 120 bis 150° überhitzter Dampf Anwendung finden). Die lösliche Modifikation des kautschukähnlichen Stoffes bleibt in diesem Falle im Destillierapparat in Form einer zähen, elastischen, farblosen, etwas klebrigen Masse zurück. K.

D. R.-P. Nr. 262709 vom 2. III. 1912. John Stuart Campbell in London. Verfahren zur Herstellung einer auf Kunstleder, Kunstgummi, Dichtungsmaterial u. dgl. verarbeitbaren, plastischen Masse. Gemäß der Erfindung wird Seegras mit oder ohne Zusatz von anderen Pflanzenstoffen mit Ammoniak gekocht und unter Zusatz von Oel als Bindemittel in der

üblichen Weise verarbeitet. Bei der Herstellung von künstlichem Gummi wird noch eine vulkanisierende Substanz hinzugefügt und das Ganze in heißem Zustande durchgeschüttelt. Bei der Herstellung von künstlichem Leder werden zu dem wie oben behandelten Seegras und dem Bindematerial faserige Stoffe und gepulvertes Füllmaterial hinzugefügt und das Ganze in heißem Zustand innig vermengt. Hierzu kann man noch Oel und in einigen Fällen Holz- oder Rindenextrakt hinzufügen. Dichtungsmaterial wird nach vorliegender Erfindung dadurch erhalten, daß man zu dem mit Ammoniak vorbehandelten Seegras ein gepulvertes Füllmaterial hinzufügt, das Ganze in heißem Zustande, beispielsweise durch Walzen, preßt. Zur Herstellung von künstlichem Gummi wird das Verfahren auf folgende Weise ausgeführt: 254 kg Seegras werden gewaschen und zerquetscht und in dampfgeheizten Behältern mit 4,56 l Ammoniak vom spezifischem Gewicht 0,880 ungefahr 45 Stunden gekocht. Die Masse wird darauf durch Hitze und Ausschleudern getrocknet und dabei 4,56 l Oel, wie Naphtha, Harzöl oder Terpentin, hinzugefügt. Darauf wird ein Vulkanisiermittel, wie Schwefel, hinzugefügt und schließlich das Ganze mit 25 Prozent eines Bindemittels (auf das Gewicht des Seegrases bezogen), wie Pontianacgummi, Guttapercha oder Gummiabfälle, gemischt. Pontianacgummi wird zweckmäßig in Methylalkohol oder Naphtha aufgelöst, so daß sich eine dicke Lösung bildet, die in die em Zustande beigegeben wird. Das Ganze wird dann eine Stunde erhitzt und in einem Vakuumkessel oder durch Pressen gründlich getrocknet. Vor dem Trocknen kann ein Konservierungsmittel, wie Holz- oder Rindenextrakt mit oder ohne Gerbsäure, zugefügt werden, und zwar bis zum Betrage von 0,85 pCt. des Gewichtes des Seegrases. Ein wertvolles Produkt kann auch dadurch erhalten werden, daß man die Galle te. die sich durch das Kochen des Seegrases mit Ammoniak bildet, mit mineralischem oder vegetabilem Oel vermengt. Das Produkt kann als Füllmaterial oder Zusatz zu Gummi oder Gummiabfällen benutzt werden; es kann auch für viele Zwecke benutzt werden, zu denen gegenwärtig Gummi benutzt wird, indem man es mit Bindemitteln, wie Pontianacgummi, mischt und dann vulkanisiert. K.

D. R.-P. Nr. 263027 vom 16. XII. 1911. François Lebreil in Villeurbanne, Rhône, und Raoul Desgeorge in Lyon. Verfahren zur Herstellung eines für die Verarbeitung auf plastische Massen besonders geordneten Kaseins. Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung plastischen Kaseins, das entweder auf Blätter verarbeitet werden kann, die so plastisch wie Zelluloid sind, oder daß man auch Kunstfäden verarbeiten kann, die wie Seide spinnbar sind. Bekanntlich eignen sich die verschiedenen Kaseinsorten nur schlecht zur Herstellung verschiedenartiger Gegenstände, da sie höchst unregelmäßig ausfallen, je nachdem sie aus süßer oder saurer Milch gewonnen sind. Das Verfahren der Erfindung besteht nun darin, die Essigsäure-, Milchsäurebakterien o. dgl. sich frei entwickeln zu lassen, oder ihre Entwicklung durch chemische Hilfsmittel zu erleichtern und die Fermentation in einem geeigneten Medium zu begünstigen. Hiernach wird das Kasein in bekannter Weise mittelst Azeton im Autoklaven oder in sonst geeigneter Art weiterbehandelt. In Ausführung der Erfindung kann man z. B. auch folgendermaßen vorgehen: In einem Gefäß werden ungefähr 250 l abgerahmte Milch auf 35° C. erwärmt und hierauf 300 ccm Lab zugegeben. Sobald die Koagulation beginnt, erhöht man die Temperatur schnell auf 75°. Das Kasein, das nunmehr eine schwammige Struktur angenommen hat, schwimmt oben in dem Gefäß. In diesem Zustande kann man beim Kasein, das etwa das Aussehen der Brotkrumme hat, mittelst eines Mikroskopes überwachen, bis der Fermentationsgrad erreicht ist, der je nach der Verwendung, der das Material zugeführt werden soll, erwünscht ist. Nunmehr wird das Kasein auf Hürden gebracht und in einem Raume, der eine Temperatur von 15° aufweist, ungefähr 12 Stunden belassen. Man kann jetzt in der gesamten Masse eine Entwicklung von Essigsäurebakterien (Mycoderma aceti) feststellen, die hinreicht, um die Behandlung des Materials mit Azeton eintreten zu lassen. K.

D. R.-P. Nr. 262707 vom 31. I. 1912. Dr. Otto Röhm in Darmstadt. Verfahren zur Herstellung eines Produkts mit den Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks. Es wurde gefunden, daß man auch den durch Polymerisieren in eine elastische Masse übergeführten Akrylsäureester durch die bekannten Methoden der Vulkanisierung in einen technisch verwertbaren Kautschukersatz überführen kann. Dieser Erfolg war bei der chemischen Verschiedenheit der Akrylsäureester einerseits und des Isoprens andererseits nicht vorauszusehen. Gegenüber dem Verfahren der Kautschukgewinnung aus Isopren usw. hat das vorliegende Verfahren den Vorzug größerer Billigkeit. Denn das Ausgangsprodukt bei Isopren ist das teure Terpentinöl, beim Akrylsäureester dagegen das weit billigere Glyzerin bzw. Milchsäure und ähnliche Verbindungen. Die durch Vulkanisation der Akrylsäureester hergestellte Masse bietet die gleichen Verwendungsmöglichkeiten wie die aus natürlichem Kautschuk erhaltene. K.

D. R.-P. Nr. 263056 vom 4. V. 1910. Celluloid Company in New-York. Verfahren zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Produktes, welches als Ersatz für Nitrozelluloseverbindungen, wie Zelluloid u. dgl., verwendet werden kann. Die Masse weist große Härte und Festigkeit auf und bewahrt die Eigenschaften fortdauernd. Das Verfahren besteht darin, daß der Azetylzellulose ein Körper zugesetzt wird, welcher jede Neigung zur Zersetzung aufhält und dadurch eine Verschlechterung verhütet. Es hat sich nämlich gezeigt, daß man durch Zusatz von Harnstoff zu einer Azetylzellulosemischung oder -lösung Stoffe erhalten kann, welche ihre Härte und Festigkeit unbegrenzt lange Zeit bewahren und keinerlei Brüchigkeit aufweisen. Die Menge des zugesetzten Harnstoffes beträgt 1—2 Teile auf 100 Teile Azetylzellulose in der verwendeten Azetylzellulosemischung oder -lösung. Indessen können diese Mengenverhältnisse bis zu einem gewissen Grade modifiziert werden; es hängt dies von der Art der Azetylzellulose ab. Ein beispielsweise aus Azetylzellulose, Triphenylphosphat und Harnstoff hergestelltes Produkt ist nicht entflammbar, transparent und besitzt einen hohen Grad von Härte und Festigkeit, welche infolge der Gegenwart von Harnstoff dauernd erhalten bleibt. Das nach der Erfindung hergestellte Produkt kann vorzugsweise zur Herstellung von festen Ueberzügen benutzt werden, obgleich es auch vorteilhaft für andere Zwecke verwendbar ist. K.

D. R.-P. Nr. 262708 vom 27. VII. 1912. Dr. Gustav Bernstein in Wilna, Rußl. Verfahren zum Vulkanisieren von Gegenständen aus Kauschuk o. dgl. Die zu vulkanisierenden und Schwefel, Sulfide oder sonstige Vulkanisierungsmittel enthaltenden Gegenstände werden den photochemischen Strahlen einer entsprechenden Lichtquelle ausgesetzt. Diese Vulkanisierung kann durch die Anwendung der beiden anderen bekannten Faktoren, nämlich der Wärme und des Druckes, beschleunigt werden. Es erübrigt sich hierbei aber, hohe Temperaturen anzuwenden, die allein, wenn auch langsamer, den Kautschuk vulkanisieren würden. Vielmehr genügt eine Temperatur 65—80°. Die Temperaturen schwanken je nach der Beschaffenheit des verwendeten Gummis, d. h. nach dem Grade der Polymerisation. So ist beispielsweise für den Masaigummi eine Temperatur von etwas über 80° C., für den reifen Para- und Heveagummi (reif) eine Temperatur von annähernd oder weniger als 80° C. angezeigt, während für die afrikanischen Gummis, wie beispielsweise den Kameruner oder Madagaskargummi eine Temperatur von annähernd 65° C. genügt. — Der zur Durchführung des Verfahrens dienende Vulkanisationsbehälter kann beliebiger Bauart sein. Es ist lediglich mit einer oder mehreren photochemische Strahlen aussendenden Lichtquellen, wie Quecksilberdampflampen (Quarzlampen), Uviollampen u. dgl., auszustatten. Falls erforderlich, kann der Vulkanisationsbehälter auch mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht werden, um den Druck in dem Behälter regeln zu können. — Der Erfinder hat Quecksilberdampflampen nach Westinghouse, Heraeus u. a. von 3—4 Amp., 110—220 Volt benutzt. Zahl, Anordnung und Art der zu verwendenden Lampen hängt hauptsächlich von der Größe der zu behandelnden Fläche und vom verfügbaren Strom ab. Die Dauer der Vulkanisierung ist verschieden, je nach dem zu behandelnden Gummi, insbesondere nach dessen Polymerisation, nach der Entfernung zwischen Lichtquelle und Gegenstand, und nach der Intensität der Lichtquelle. Die eben genannten Faktoren müssen vorher durch Versuche verschiedener Dauer und bei verschiedenen Entfernungen bestimmt werden. Vorteilhaft ist es dabei, die Entfernung zwischen Gegenstand und Licht verändern zu können. Bei vom Erfinder ausgeführten Versuchen wurde eine Heraeuslampe von 3,5 Amp. und 110 Volt mit einem etwa 5 cm langen Leuchtrohre benutzt. Entfernung zwischen Brenner und Kautschukfläche schwankte je nach der Mischung der letzteren zwischen 13 und 20 cm. Bei nur 10 cm Entfernung wurde die Vulkanisation ungleichmäßig. Verwendet wurde ein Heveagummi in Mischung mit 6 pCt. Schwefel. Die Mischung wurde in Benzin gelöst, und eine 3prozentige Lösung der Mischung wurde zwecks Gewinnung einer möglichst feinen Schicht auf einer durchsichtigen Quarzplatte verdampft. Die so hergestellte Platte wurde bei 13 cm Entfernung 40 Minuten lang der Einwirkung der violetten und ultravioletten Strahlen ausgesetzt, und zwar sowohl von der einen wie von der andern Seite. Nach Ablauf dieser Zeit betrug der Gehalt des Kautschuks an gebundenem Schwefel 2,56 pCt.

D. R.-P. Nr. 262563 vom 29. V. 1912. C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet die Verwendung von hochchlorierten Derivaten der vegetabilischen und animalen Oele, Fette und Wachse, der Harze und deren Destillationsprodukte, der Erd- und Montanwachse als Zusatzmittel zu Kautschuk. Es wurde gefunden, daß sich durch Zusatz der genannten Stoffe ein Teil des teuren Kautschuks in wirksamer Weise ersetzen läßt. Man kann entweder ein einzelnes Chlorierungsprodukt oder auch Mischungen derselben zu Kautschuk zusetzen, so z. B. hochchloriertes Leinöl allein oder ein Gemisch von hochchloriertem Leinöl und hochchloriertem Paraffin. Zu den Mischungen können auch noch die üblichen Füllstoffe zugesetzt werden. Die Massen lassen sich trotz ihres beträchtlichen Chlorgehaltes gut vulkanisieren und zeichnen sich danach durch schöne Farbe und große Nervigkeit aus. Der Zusatz hochchlorierter Produkte zu Kautschuk erfolgt in der üblichen Weise. Man verfährt z. B. folgendermaßen: Parakautschuk wird im Verhältnis von 4:1 mit gepulvertem Chlorleinöl auf einem Walzenstuhl durchgeknetet. Die Mischung wird alsdann mit 20 Prozent Schwefel versetzt, nochmals durchgeknetet und darauf bei etwa 120° vulkanisiert. Die erhaltene Kautschukmasse zeichnet sich durch hohe Nervigkeit aus. K.

D. R.-P. Nr. 263404 vom 28. IX. 1912. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Lösungsmittel für Harze. Zum Auflösen von Harzen sollen zyklische Ketone (z. B. Cyclohexanon) dienen. K.

D. R.-P. Nr. 263351 vom 11. X. 1912. Bohumil Nowak in Swittavka (Mähren). Siegellackstange mit Längseinlage. Die Längseinlage besteht aus einem eventuell mit imprägniertem Isolationsmaterial umsponnenen Magnesiumstab. Dadurch bleibt die Siegellackstange unzerbrechlich und unbiegsam. Die Magnesiumeinlage verbrennt beim Gebrauch der Stange mit. K.

Britisches Patent Nr. 12792/1912. Howard Insley Manley in Kansas (City). Reifenfüllmittel. Man mischt Gelatine (40 pCt.), Glyzerin (40 pCt.), Feuerbalsam (3 pCt.), Korkmehl (5 pCt.) und Kaliumbichromat (12 pCt.) und bringt das Gemisch in den Reifen ein. K.

Britisches Patent Nr. 25912/1912. Willi Ernst Reeser in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung elastischer Stoffe. Vegetabilisches oder animalisches Oel oder Fett wird mit Halogen bei gewöhnlicher oder bei mäßig erhöhter Temperatur behandelt, der gebildete Halogenwasserstoff eventuell ausgetrieben und das halogenierte Fett mit Schwefel erhitzt und schließlich gewaschen. K.

Französisches Patent Nr. 453418. Caesar Marter. Neue Kautschukmasse. Man mischt Holz- oder Kohlenstücke mit Gummi- oder Kauschuklösung und Schwefel und vulkanisiert die Masse. K.

Französisches Patent Nr. 454905. Gummi (Foreign) Limited. Verfahren zur Herstellung elastischer Stoffe. Mah mischt gelatinöse (Leim) und hygroskopische (Glyzerin) Stoffe mit einem Mineralöl und Kohlehydrat (Dextrin, Zucker, Stärke) und Kaliumbichromat. K.

Französisches Patent Nr. 454765. Alphonse Blazy. Verfahren zum Bleichen von Horn. Dem gefärbten Horn wird Schwefel (Schwefelalkali) einverleibt und dann wird angesäuertes Wasser darauf einwirken gelassen. K.

Französisches Patent Nr. 454711 Albert Oetker. Elastische Masse. Man mischt zerkleinerten, vulkanisierten Gummi mit Guttapercha, Harz, Fett, Paraffin und analogen Stoffen. K.

Französisches Patent Nr. 453394. Louis Collardon. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmassen. Man mischt Zellulosexanthogenat oder andere (unlösliche) Zelluloseester mit viel Harz und Kautschuk oder analogen Substanzen (Guttapercha, Balata, Murac, synthetischen Kautschuk o. dgl.) und mit Schwefel (falls man nicht Zellulosexanthogenat genommen hat), macht das Gemisch durch Erhitzen und eventuell Druck unlöslich, wäscht das Alkali oder die Schwefelverbindungen aus und verleiht dem Produkt eventuell noch mehr Kautschuk, Balata o. dgl. ein. K.

Französisches Patent Nr. 17067 (2. Zusatz zum Patent Nr. 17067) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Herstellung einer kautschukartigen Substanz. Man erhitzt Erythren oder seine Homologen oder Analogen oder Gemische dieser Kohlenwasserstoffe in Gegenwart viskoser Flüssigkeiten (Eiweiß-, Stärke- oder Gelatinelösung). K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55937. Georges Charles Léonce Forel in Lyon. Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Leders. Es wird auf ein Gewebe unmittelbar oder nach dem Appretieren Lack in der Weise aufgetragen, daß derselbe das Gewebe nur bis etwa zur Hälfte durchdringt, worauf das Gewebe mit einem Fließ aus pflanzlichen oder tierischen Fasern in üblicher Weise unter Anwendung eines Bindemittels zusammengewalzt wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59128. Dr. phil. Bela Lach in Wien. Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Materials aus Holzmehl, Sägespänen oder dergl. Das Holzmehl, die Sägespäne oder dgl. werden zuerst zwecks Extrahierung der harzigen oder gummiartigen Bestandteile mit alkalischen Lösungen behandelt, sodann aus diesen die aufgelösten, harzigen oder gummiartigen Bestandteile mittels verdünnter Säuren abgeschieden, hierauf die abgeschiedenen Bestandteile in einem geeigneten Mittel gelöst oder emulgiert und in dieser Form mit dem extrahierten Holzmehl, den Sägespänen oder dgl. wieder vermischt, worauf aus dieser Mischung das Lösungs- oder Emulgierungsmittel abgepreßt wird, wobei sich die harzigen oder gummiartigen Bestandteile an den Holzfasern als Bindemittel für dieselben ablagern. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59898. Robert Markstein in Wien. Verfahren zur Erhöhung der Resonanzfähigkeit von Holz. Durch Walzen des Holzes zwischen einer elastischen und einer starren Substanz wird durch das Hervortreten des Spatholzes eine wellenförmige Oberfläche erzielt, worauf man die durch das Walzen hervorgerufene Spannung im Holze, dadurch aufhebt, daß man beide Seiten anfeuchtet oder eine der beiden gewalzten Seiten abhobelt und anfeuchtet, wobei zum Schutz der endgültigen Wellenform ein dünner Lacküberzug vorgesehen wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59580. Dr. Gustav Koller in Forest Gate (England). Verfahren zur Herstellung von formbaren Massen aus Azetylzellulosen. Azetylzellulosen oder Gemische dieser mit anderen Zelluloseestern werden in Gegenwart von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Trichloraethylen und bezw. oder Perchloraethylen behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59931. Chemnitzer Christbaumschmuck-Industrie Otto Tempel in Chemnitz i. Sa. Verfahren zur Herstellung einer Masse zum Verzieren von Kränzen, Bildern oder dergl. Man mischt Holzstoff, Kalziumkarbonat, Glimmer, Burgunderpech, Tragant, Chlorkalzium und Chlormagnesium; diese Masse wird auf vorher mit einem Schwamm o. dgl. gereinigte Gegenstände aufgebracht. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59832. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Der durch Antopolymerisation beim Stehenlassen von β-γ-Dimethylerythren sich bildende Produkt wird mit alkalischen Mitteln (Ammoniak, Anilin, Dimethylamin, Diaethylamin, Natronlauge) behandelt.

Oesterreichisches Patent Nr. 59830. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren, um das Klebrigwerden und Verharzen der durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern. Diese Substanzen werden mit alkalischen Mitteln (Alkali- oder Erdalkalimetalle) behandelt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59709. Eugene von Vargyas in Pittsburg (Pennsylvan.). Ersatzmittel für Gummi. Das Mittel besteht aus einer vulkanisierten Mischung von Korkmehl, Rohgummi und einem Bindemittel (Ziegelmehl, Zement). K.

Schweizerisches Patent Nr. 59808 (Zusatz z. Patent Nr. 57994). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Das Butadien wird im gasförmigen Zustande der Einwirkung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59809 (Zusatz z. Patent Nr. 57994). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Der Dampf von Isopren wird der Einwirkung eines Alkali oder Erdalkalimetalles ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59409. La Soie Artificielle Société Anonyme Française in Paris. Vorrichtung zum Eintauchen und Pressen von Gegenständen oder Stoffen, ohne sie zwischen den beiden Operationen mit der Hand berühren zu müssen. Die Vorrichtung besteht aus einem Tauchgefäß, das in verschiedene Abteile geteilt ist und einem Kolben, der den Ueberschuß des Imprägniermittels abpreßt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60126. Karl Scherrer in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung einer bei gewisser Temperatur plastischen Masse. Man nimmt als Grundsubstanz gemahlene Naphtolrückstände und preßt diese nach dem Erwärmen mit Füllstoffen und eventuell vegetabilischen Oelen zusammen. Die Naphtolrückstände werden vor der Verarbeitung zweckmäßig von ihrem Salzgehalt befreit. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59431. Joseph Richter in Genf (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von Klischees. Zelluloidartige Platten aus den Säureestern organischer Säuren (Azetylzellulose) vom Erweichungspunkt über 60 ° C. und unterhalb 100 ° C. werden über den Erweichungsstandpunkt hinaus erhitzt und dann gegen den abzuformenden Gegenstand gepreßt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1056575. De Witt & Olin in Kalamazoo (Mich.). Masse zum Zustopfen von Löchern. Man mischt Zucker, Oelkuchen oder -mehl, Venetianerrot und Mirbanöl. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1058186. William A. Lawrence in Jersey (New-York). Verfahren zum Raffinieren von Kautschuk. Der Kautschuk wird mit einer Alkalilösung und einem Holzdestillationsprodukt (whole destillate) behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061881. Julius Stockhausen in Krefeld. Verfahren zur Herstellung einer plastischen oder elastischen Masse. Man mischt Gelatine, Glyzerin und eine Kampferazetonlösung und behandelt die Masse eventuell mit Schwefel. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062913. Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmasse. Man bringt ein Gemisch von substituierten Erythren-Kohlenwasserstoffen zum Polymerisieren. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062914. Fritz Hofmann, Carl Coutelle und Konrad Delbrück in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmasse. Man unterwirft ein Gemisch von Erythrenkohlenwasserstoffen, das Erythren und eventuell ein Polymethylderivat des Erythrens enthält, der Polymerisation. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062915. Fritz Hofmann und Karl Coutelle in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmasse. Man polymerisiert ein Gemisch von Erythrenkohlenwasserstoffen, das Isopren enthält, unter Erhitzen, bis ein in Azeton unlösliches Produkt entsteht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062958. Lambertus Elfrink in Modjokerto (Java). Füllmittel für Kautschuk. Das Füllmittel besteht aus den feinzerteilten unlöslichen Bestandteilen von Seetieren (Fischfleischpulver). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062973. Henry Stalay Arthur Holt in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. Man erhitzt einen Kohlenwasserstoff (Isopren) der homologen Reihe, deren unterstes Glied Erythren ist, in Gegenwart von Schwefel. K.



Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarifauskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 97. Zollbehandlung von reinem Terpentin. In letzter Zeit ist aus Frankreich eine als rohes Terpentinharz ohne Oel bezeichnete Ware zur Einfuhr gelangt, die nach dem Ergebnis wiederholter chemischer Untersuchungen als rohes natürliches Terpentinharz der Tarifnummer 97 zuzuweisen war. Die Nachuntersuchung einer Probe durch die Kaiserl. Technische Prüfungsstelle hat die Richtigkeit der Zollbehandlung bestätigt. Es darf ferner nach Mitteilung von österreichisch-ungarischer Seite angenommen werden, daß der in den österreichischen Alpenländern, insbesondere in der Umgebung von Bozen gewonnene Lärchenterpentin, auch Venezianischer Terpentin genannt, ohne Verfälschung nach Deutschland ausgeführt wird und daß die über die Zollbehandlung von Dickterpentin ausgesprochene Voraussetzung, daß die als Dickterpentin eingehenden Waren regelmäßig aus Rückständen von der Terpentinölgewinnung stammen, denen Harzöl zugesetzt sei, für das aus dem Bozener Kammerbezirk ausgeführte Terpentin- oder Lärchenharz aus dem Grunde nicht zutrifft, weil in diesem Bezirk Erzeugungsstätten für Terpentinöl überhaupt nicht vorhanden sind. Daß neuerdings anscheinend wieder mehrfach französischer Terpentin in reinem Zustand eingeht, scheint nach den bisherigen Feststellungen lediglich eine Folge davon zu sein, daß die Zollbehörden dem eingehenden Terpentin in erhöhtem Maße ihre Aufmerksamkeit zuwenden. Es liegt aber die Vermutung nahe, daß, wenn allgemein von der chemischen Untersuchung Abstand genommen werden sollte, alsbald wieder der Versuch gemacht wird, harzölhaltige Erzeugnisse unter der Bezeichnung als echte Terpentine nach der Tarifnummer 97 einzuführen. Unter diesen Umständen empfiehlt es sich, bei der Einfuhr von Dickterpentin, mit Ausnahme der aus den österreichischen Alpenländern stammenden Erzeugnisse, auch für die Folge daran festzuhalten, daß die Ware auf einen etwaigen Harzölgehalt chemisch untersucht wird. Bei der Einfuhr von Lärchenterpentin (Venezianischen Terpentin) wird dagegen von der chemischen Untersuchung stets dann abgesehen werden können, wenn ein Vergleich der Waren mit der den Zollstellen seitens der Kaiserl. Technischen Prüfungsstelle zur Verfügung gestellten Probe eines nachweislich reinen Venezianischen Terpentins Anlaß zu Bedenken nicht gibt und durch Beibringung eines Ursprungszeugnisses der Nachweis erbracht wird, daß die Ware tatsächlich aus den österreichischen Alpenländern stammt. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung ersucht, die Zollstellen ihrer Verwaltungsgebiete hiernach mit Anweisung zu versehen. J. B.

Technische Notizen.

Aus dem Gebiete der Kunststoffe. (Vortrag, gehalten auf der 85. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte am 22. IX. 1913 in Wien) von Dr. Gustav **Bonwitt**, Berlin. Aus dem großen Gebiete der Kunststoffe greife ich das Gebiet der Zelluloidindustrie heraus, um Ihnen hier einiges, soweit es die kurz bemessene Zeit gestattet, über die Fragen der Nomenklatur und im engsten Zusammenhange hiermit, über Wesen und Eigenschaften der verschiedenen Vertreter dieser Körperklasse mitzuteilen. Ihr Entstehen greift zurück auf das Jahr 1863. In den letzten Jahrzehnten ist diese Industrie zu einem gewaltigen Faktor unseres wirtschaftlichen Lebens geworden; betrug doch ihr Umsatz allein im Jahre 1906 80 Millionen Mark. Ich habe nicht die Absicht, Sie mit weiteren Zahlen, die mir reichlich zur Verfügung stehen, zu belasten. Die genannte Zahl allein genügt, das Interesse zu rechtfertigen, sich mit diesem Kunstprodukte im oben angedeuteten Sinne zu beschäftigen. Es ist klar, daß ein solcher Erfolg, wie ihn das Zelluloid aufzuweisen hat, bei der Schaffung neuer Bedürfnisse neue Gedanken auslöste, neue Wege eröffnete, um Neues an seiner Stelle zu erzeugen. Das ist ja das gute an der chemischen Industrie, wie überhaupt auf dem technischen Gebiete, daß Gutes Gutes nach sich zieht.

Unter Zelluloidindustrie verstehen wir die Fabrikation von Massen, die als Horn-, Elfenbein-, Bernstein-, Schildpatt-Ersatz u. dgl. mehr Verwendung finden und die uns Films etc. liefern, wie überhaupt eine Summe von Körpern, die den verschiedensten Verwendungszwecken dienen sollen. In wissenschaftlicher als auch technischer Hinsicht hier eine scharfe Trennung der einzelnen Gruppen zu erzielen, ist außerordentlich schwierig. Immerhin ist es aber wünschenswert, zu versuchen, einen einheitlichen Gesichtspunkt in dieses Chaos hineinzutragen, da man im Laufe der Jahre, schon in der Entwicklungsperiode, bei den Hoffnungen, die man an diese Erfindungen knüpfte, nicht so die Verhältnisse überschauen konnte, wie wir es heut zurückschauend wenigstens in gewissen Grenzen zu tun vermögen. Es haben sich da Begriffe eingebürgert, die bei eingehender Prüfung heute keine Berechtigung mehr haben. Der Name dieser Industrie, „Zelluloid", gibt uns den Weg, das Zelluloid als den Ausgangspunkt unserer Betrachtung zu wählen. Wir müssen uns deshalb in erster Linie klar machen, was ist Zelluloid und wodurch charakterisiert es sich. In dem Zelluloid sehen wir die innige beständige Mischung von Nitrozellulose mit Kampfer. Die spröde Nitrozellulose verliert in dieser innigen Mischung ihren Charakter; aus dem innigen Gemisch ist ein neues Produkt entstanden, das sich dadurch kennzeichnet, daß es bei gewöhnlicher Temperatur hornartig fest und dennoch im hohen Grade elastisch, bei erhöhter Temperatur plastisch und formbar ist, um bei gewöhnlicher Temperatur wieder die alte Härte anzunehmen, und daß man diesen Vorgang beliebig häufig wiederholen kann. In dieser Wiederholungsmöglichkeit der plastisch wirkenden Fähigkeiten müssen wir das Charakteristische dieses Gemisches erblicken. Die Bestandteile des Zelluloids bilden ein Ganzes, sie verlieren von den einzelnen Komponenten, auch durch wiederholtes Erwärmen, nichts resp. wenig so daß keine wesentliche Aenderung in der Zusammensetzung eintritt und mithin die einmal erhaltenen Eigenschaften verbleiben. Die rein wissenschaftliche Frage, ob der Kampfer chemisch an Nitrozellulose gebunden ist, oder ob wir beide Körper in gewissem Sinne als eine starre Lösung anzusehen haben, möge außer Acht gelassen werden. Daß der Kampfer Einfluß ausübt, ist durch das Resultat sicher, auch müssen wir zum mindesten ein Lösungsvermögen des Kampfers für die Nitrozellulose annehmen.

Zelluloid ist nicht das erste Produkt, welches durch Versuche erhalten wurde, um aus Nitrozellulose eine in vorliegender Richtung verwendbare Masse herzustellen; der Wert der Nitrozellulose war in dieser Richtung lange vorher erkannt. Wir erinnern uns, daß Spill und Parkes die in geformten Gebilden spröde Nitrozellulose, das Kollodium, durch Rizinusölzusätze zu einer geschmeidigeren Masse zu machen versuchten. Später wurden dann auch Zusätze, die sich im Laufe des Verfahrens nur zum Teil verflüchtigen, wie Amylalkohol, gewählt, um weichere Gebilde zu erhalten, wie auch die Verwendung hochsiedender Lösungsmittel für Nitrozellulose vorgeschlagen, wobei durch Verdunsten nur eines Teiles des Lösungsmittels, die zurückgehaltenen Reste als Weichmachungsmittel wirkten, so z. B. beim Amylazetat.

Die Begriffe, die in vorliegender Industrie in technischer, wissenschaftlicher oder patentrechtlicher Hinsicht in Frage kommen, haben sich aber immer mehr oder weniger unter spezieller Berücksichtigung des Zelluloids herausgebildet. Das Zelluloid ist selbstverständlich baldigst versucht worden zu ersetzen. Neben seinen guten Eigenschaften stellten sich nämlich für seine Verwendbarkeit Unannehmlichkeiten heraus, die es wünschenswert erscheinen ließen, sich nach Ersatz umzusehen. Der Kampfer war früher sehr teuer, andererseits war die unangenehme Eigenschaft der Nitrozellulose, die leichte Feuergefährlichkeit nicht wesentlich behoben, sondern in gefährlichem Maße erhalten geblieben.

Wenn wir nun in dem Zelluloid einen oder beide Bestandteile ersetzen, so erhalten wir verschiedene Wege zur Darstellung neuer Produkte. Vergleichen wir sie mit dem angestrebten Ziele, dem Zelluloid, so werden wir für unsere Erörterung vielleicht Wege finden, dieses ausgedehnte Gebiet in Klassen zu rubrizieren, bei welcher Einteilung sich aber vor allem uns klar werden dürfte, in wie auffälliger Weise sich falsche Anschauungen eingebürgert haben.

Als Ersatz der Nitrozellulose im Zelluloid kommen nur andere Zellulose-Ester in Frage, vornehmlich die von Croß & Bevan, Lederer, den Elberfelder Farben-Fabriken u. a. bearbeiteten Azetylzellulosen. Ein greifbares Resultat haben sie allerdings für die meisten Zwecke bisher nicht ergeben. Der Kampfer ist kein Lösungsmittel für diese Produkte, führt mithin auch nicht zu Massen, welche die wesentlichen Eigenschaften des Zelluloids aufweisen. Auch ist bisher noch kein anderer Stoff bekannt geworden, welcher auf diese Ester so einwirkt, wie Kampfer auf Nitrozellulose. Erst Umwandlungsprodukte dieser Ester, die hydratisierten Ester, wie sie Miles angibt und die aus der Azetylzellulose erhalten werden, indem man z. B. zur primären Eisessig-Azetylzelluloselösung etwas Wasser zufügt und einwirken läßt, geben mit Kampfer plastische Massen. Dergestalt hergestellte Körper können wir, da sie sowohl einen Zellulose-Ester wie auch Kampfer enthalten, andererseits auch die wesentlichen Eigenschaften des Zelluloids aufweisen, als „zelluloidartige Körper" bezeichnen.

Auch den Kampfer hat man im Zelluloid durch andere Körper zu ersetzen versucht. Wir müssen jedoch hierbei im Auge behalten, daß vor Erfindung des Zelluloids durch die Brüder Hyatt bereits von anderer Seite Versuche unternommen wurden, um geformte Nitrozellulosegebilde geschmeidiger zu machen, indem man der Lösung von Nitrozellulose in niedrig siedenden Lösungsmitteln (Kollodium) Oele zusetzte, oder diese Lösung mit hochsiedenden Lösungsmitteln herstellte. Die sonst spröde Nitrozellulose verlor durch die weichmachenden Zusätze bezw. durch die hochsiedenden Lösungsmittel, welche infolge ihres hohen Siedepunktes nicht vollkommen verdunsten, lediglich ihren spröden Charakter. Diese Stoffe hatten aber nicht die Wirkung auf Nitrozellulose, wie sie Kampfer auf diesen Ester ausübt, und wie sie sich im Zelluloid dokumentiert. Daher können wir solche weichmachenden Stoffe lediglich als „Weichmachungsmittel" ansehen. Im Gegensatz zu dieser Auffassung wird aber heute jede beliebige Beimengung zur geformten Nitrozellulose oder zu einem anderen Zelluloseester als Kampferersatzmittel irrtümlich angesprochen.

Wir verweisen auf diesen unzutreffenden Tatbestand mit einem klassischen Beispiel. Stellen wir eine geformte Nitro- bezw. Azetylzellulose dadurch her, daß wir sie in Amylazetat bezw. Azetylentetrachlorid auflösen und das Lösungsmittel soweit wie möglich verdunsten lassen. Wegen ihres hohen Siedpunktes verbleiben sie jedoch in erheblicher Menge in dem erzeugten Gebilde und machen diese geschmeidiger.

Im Gegensatz zur heutigen irrigen Meinung erhält man so kein Zelluloid bezw. keine zelluloidartige Masse, weil ihr die Plastizität in der Wärme fehlt. Es resultiert vielmehr ein „weichgemachtes Kollodium", bezw. eine solche „kollodiumartige Masse".

Wir müssen streng unterscheiden, daß ein Kampferersatzmittel dem beigemengten Zelluloseester plastische Eigenschaften verleiht, daher müssen wir auch alle die Mittel, welche nicht als Lösungsmittel, sondern als Zusatz zugegeben, und daher fast vollständig in der Masse verbleiben, ihr aber keine plastischen Eigenschaften verleihen, vielmehr sie lediglich weich und geschmeidig machen, ebenfalls nur als „Weichmachungsmittel" bezeichnen.

Und nur diejenigen Körper, welche Kampfer bei Nitrozellulose oder bei einem anderen Zelluloseester gleichartig (wie dieser bei ersterer) zu ersetzen vermögen, d. h. sie zu plastischen Massen überführen, dürfen wir als „Kampferersatzmittel" und die Produkte selbst als „zelluloidartige Massen" bezeichnen.

Beim Suchen nach Ersatzprodukten des Zelluloids hat man nun auch Massen hergestellt, die keinen Zellulose-Ester mehr enthalten, die aber in der einen oder anderen Richtung Zelluloid ersetzen können. Hierher gehört Galalith (ein durch Formaldehyd gehärtetes Kaseinpräparat), Bakelite (ein Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit Phenolen). Schließlich kommen die aus Gelatine hergestellten Massen, wie diejenigen aus Zellulosehydrat, z. B. Monit bezw. Viskoid in Frage. Diese Präparate haben z. T. auch Plastizität in der Wärme. Alle diese Produkte müssen wir als „Ersatz-Produkte" des Zelluloids bezw. als „zelluloidähnliche Massen" bezeichnen, da sie nur äußerlich dem Zelluloid ähneln und es für gewisse Zwecke ersetzen können, aber keinen Zellulose-Ester als eine Komponente enthalten.

Ueberblicken wir nochmals kurz unsere Ausführungen, so glauben wir, daß die gegebene Einteilung in die Gruppen

Zelluloid < Zelluloidartig / Zelluloidähnlich (Zelluloidersatz) u. Kollodium — Kollodiumartig

uns zum Bewußtsein gebracht hat, daß wir scharf unterscheiden müssen zwischen Kampferersatzmitteln und Weichmachungsmitteln, ein Ausdruck, der übrigens bereits vor mir in der Literatur dem Bedürfnis entsprechend an anderer Stelle zum Ausdruck gelangte.

Durch diese beiden Körperklassen sind wir mithin gezwungen, mehr wie bisher eine Unterscheidung zwischen den Körpern, die wir bisher als zelluloidartig bezeichnet haben, eintreten zu lassen. Wir müssen den größten Teil derselben als kollodiumartig ansehen.

Alle Körper, welche in der Lage sind, für gewisse Zwecke Zelluloid in seiner Anwendbarkeit zu ersetzen, die aber keinen Zellulose-Ester enthalten, müssen wir als zelluloidähnlich bezw. Zelluloidersatzprodukte bezeichnen.

Das vorliegende Gebiet ist noch in vollster Bearbeitung begriffen. Wenn unsere heutigen Ausführungen durch eine schärfere Abgrenzung der Begriffe auf diesem Gebiete uns etwas mehr Klarheit verschafft haben, so dürften unsere diesbezüglichen Erörterungen nicht unfruchtbar gewesen sein.

Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. Von Geh. Rat Prof. Dr. Karl Harries in Kiel. (Deutsche Patentanmeldung Kl. 39b, H. 59761 vom 27. XI 12, sowie Zusatzanmeldungen H. 60039 vom 28. XII. 12 und H. 61204 vom 20. I. 13) Es ist bekannt, daß Kautschuk in Lösungsmitteln mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt, in eine weiße, feste Verbindung übergeht, der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}\,2HCl$ (vergl. C. O. Weber, Ber. 33, 779 (1900).

Noch nicht bekannt war bisher, daß er auch in gleicher Weise mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff ähnliche Hydrohalogenide liefert. Diese Hydrohalogenide geben nun, was nach den Angaben von Weber nicht vorauszusehen war, die Halogenwasserstoffsäure beim Erwärmen mit Basen, wie Alkalien, Ammoniak, Aminen, Anilinen, Pyridin, Piperidin, Chinolin usw. mehr oder weniger vollständig wieder ab, wobei kautschukartige Produkte von guten Eigenschaften regeneriert werden. Der Naturkautschuk verhält sich dabei dem auf synthetischem Wege erhaltenen ganz analog.

Bei Anwendung dieser Reaktion auf die Regenerierung von Kautschuk aus Kautschukabfällen, vulkanisierten und nicht vulkanisierten, werden die Produkte erst ausgewalzt, dann mit einem Lösungsmittel, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Petroleumfraktionen mit oder ohne Anwendung von Druck erhitzt, die organischen Bestandteile abgetrennt, und direkt z. B. mit Salzsäuregas solange behandelt, bis sich das Hydrochlorid gebildet hat. Letzteres wird isoliert, z. B mit Pyridin ausgekocht, und darauf mit Wasser gefällt. Der gewaschene Kautschuk ist zuerst meist ölig und klebrig, verbessert aber nach einigem Liegen durch fortschreitende Polymerisation seine Zähigkeit.

Beispiele: I: 10 kg ausgewalzte, vulkanisierte Kautschukabfälle werden mit 100—200 kg Toluol oder Xylol unter Druck mehrere Stunden erhitzt, nachher läßt man sie stehen und gießt die über den ausgeschiedenen anorganischen Bestandteilen dicke kolloidale Lösung ab oder filtriert. In diese Lösung wird direkt Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Der Chlorwasserstoffkautschuk kann auf verschiedene Weise vollkommen abgetrennt werden, entweder man filtriert ihn direkt ab, wenn er sich ausgeschieden hat, oder man fällt ihn durch Zusatz eines Mittels, wie niedrigsiedendes Petroleum oder Alkohol aus; oder man siedet das Lösungsmittel zum größten Teil im Vakuum ab und fällt mit Alkohol. Er wird, wenn nötig, etwas mit Alkoholäther gewaschen oder aus Chloroform umgefällt und dann direkt mit 50—100 kg Pyridin unter Rückfluß 12—50 Stunden, je nach der Provenienz des Kautschukhydrohalogenids im Oelbade auf 110—150° erhitzt. Man kann auch niedriger mit der Temperatur bleiben, indessen dauert die Operation dann längere Zeit; geht man mit der Temperatur höher, so verringert man die Einwirkungsdauer, indessen leidet darunter die Beschaffenheit des Kautschuks.

Die dunkle Lösung wird dann in Wasser gegossen, wobei sich der regenerierte Kautschuk direkt abscheidet. Die Ausbeute ist bei reinem Kautschuk fast quantitativ. Aus der wässrigen Lösung läßt sich ohne Schwierigkeit das Pyridin wiedergewinnen.

II: Will man statt des Pyridins eine andere Base, z. B. Ammoniak anwenden, so kann man dieses entweder direkt oder unter Zusatz von Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel bewirken, nur muß man in geschlossenem Gefäß arbeiten.

III: 10 kg ausgewälzte Kautschukabfälle werden mit 100 –200 kg Chloroform zum Aufquellen gebracht, dann Salzsäuregas solange eingeleitet, bis der größte Teil in Lösung gegangen ist. Das Hydrochlorid ist in Chloroform löslich. Darauf wird filtriert, ein Teil des Chloroforms abdestilliert und mit Alkohol ausgefällt. Die übrige Verarbeitung ist dieselbe wie in Beispiel 1 und 2.

IV: 10 Teile Kautschukhydrohalogenid werden möglichst zerkleinert, in 100 Teilen geschmolzenem Alkali, die auf eine Temperatur von ca. 150 –300° erhitzt werden, unter sorgfältigem Rühren in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion tritt augenblicklich ein und man gießt, nachdem alles eingetragen ist, in Wasser, wobei sich der halogenfreie Kautschuk abscheidet.

Man kann für die Alkalischmelze Kalihydrat, Natronhydrat oder ein Gemisch beider, aber auch Natriumamid anwenden. Arbeitet man in offenem Gefäß, so hat sich die Temperatur von 200—250° als zweckmäßig erwiesen. Erhitzt man aber das Hydrohalogenid im geschlossenen Gefäß unter Druck, so kann man mit der Temperatur weit unter 200° bleiben und bis auf 125° heruntergehen.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk, darin bestehend, daß man die aus Kautschukabfällen beliebiger Art gewonnenen Halogenwasserstoffadditionsprodukte mit Basen zersetzt.

Die Zusatzanmeldung H. 60039 betrifft eine Ausführungsform des durch die Hauptanmeldung geschützten Verfahrens zur Regenerierung von Kautschuk. Sie besteht darin, daß man Kautschukpräparate in die Hydrohalogenide überführt und diese mit Basen unter Druck erhitzt.

Unter den Beispielen der Hauptanmeldung ist schon angegeben worden, daß man bei Anwendung von flüchtigen oder niedrig siedenden Basen die Hydrohalogenide mit denselben im geschlossenen Gefäß, d. h. unter Druck erhitzen soll.

Es hat sich später herausgestellt, daß es ganz allgemein vorteilhafter ist, für die quantitative Abspaltung des Halogenwasserstoffes die Hydrohalogenide auch mit höher siedenden Basen im Autoklaven zu erhitzen und zwar hat sich hier die Temperatur von 110—130° (120°) als die beste erwiesen. Die Verarbeitung erfolgt wie früher angegeben; die Ausbeute ist an halogenfreiem kautschukartigen Produkt quantitativ.

Patent-Anspruch: Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Anmeldung H. 59761, IV/39b, darin bestehend, daß man die Zersetzung der Hydrohalogenide des Kautschuks mit Basen bei höherer Temperatur unter Druck vornimmt.

Nach der zweiten Zusatzanmeldung H. 61204 wurde gefunden, daß man die Basen auch durch die Salze schwacher Säuren, der Alkalimetalle, des Ammoniums und der alkalischen Erden, z. B. durch deren Karbonate, Azetate, Oxalate, Formiate usw. ersetzen kann.

Zweckmäßig arbeitet man dabei unter den gleichen Bedingungen wie sie z. B. im Beispiel IV der Anmeldung H. 59761, IV/39b angegeben sind.

Patent-Anspruch: Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk gemäß Patent-Anmeldung H. 59761 IV/39b, darin bestehend, daß man die aus Kautschukabfällen beliebiger Art gewonnenen Hydrohalogenide des Kautschuks durch Erhitzen mit Karbonaden oder anderen Salzen schwacher Säuren bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zur Zersetzung bringt.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. C. 21520. Verfahren zur Darstellung von Isopren und seinen Analogen. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. — 19. I. 12.

12o. R. 34916. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Dr. C. Ruder & Co., Hamburg-Wandsbek. — 13. II. 12.

12o. B. 68429. — B. 70597. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — (Zus. zu Pat. 255519). — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen — 8. VIII. 12, bezw. 10. II 13.

12o. B. 69572. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — (Zus. zu Pat. 251216). — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. 18. XI. 12.

39b. P. 29271. Verfahren zur Herstellung schwerverbrennlicher Massen aus Nitrozellulose, Zelluloid o. dgl. — Leonhard Pink u. Fritz Dannert, Berlin. — 1. VIII. 12.

39b. B. 69819. Verfahren zur Darstellung von kautschukartigen Substanzen; Zus. zu Anm. B. 68692. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 9. XII. 12.

53i. W. 38516. Verfahren zur Gewinnung von reinem Eiweiß aus dem durch Erhitzen des Fruchtwassers bei der Kartoffelstärkefabrikation abgeschiedenen Eiweißgerinsel. — Dipl.-Ing. Erwin Wesnigk, Berlin. — 18. XI 11.

57b. K. 54254. Verfahren zum Kolorieren von Kinematographen-Films. — Jakob Kaufmann, Berlin-Wilmersdorf. — 13. III. 13.

8m. W. 40794. Verfahren zur Herstellung von mehrfarbigem, gemustertem Leder. — Dr. Albert Wolff, Hamburg-Hamm. — 23. X. 12.

29b. W. 39634. Verfahren zur Ueberführung von Zellulosen aller Art in den Zustand verschiedenartiger plastischer oder gallertartiger Massen oder einer kolloidalen Lösung. — Dr. Peter von Weimarn, St. Petersburg. — 26. IV. 12.

38h. D. 26851. Verfahren zur Konservierung und Herabsetzung der Entzündbarkeit des Holzes. — Dr. Joaquim Dos Santos Victor Duarte, Coimbra (Portugal) — 17. IV. 12.

39b. F. 36040. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten; Zus. z. Anm. F. 35518. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln und Elberfeld. — 25. II. 13.

39b. W. 40195. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. — Dr. Walther Wolff & Co., G. m. b. H., Elberfeld. — 23. VII. 12.

82a. E. 17301. Verfahren zum Trocknen von Stangen aus plastischen Kunsthornmassen. — Chemische Fabrik Heidenau G. m. b. H., Heidenau b. Dresden. — 2. IX. 11.

3c. K. 54177. Künstliche Reiher-, Strauß- oder ähnliche Schmuckfeder. — Albert Koch, Düren. — 5. III. 13.

8a. Sch. 39711. Walzenwaschmaschine mit zwei zusammenarbeitenden Walzen. — Oskar Schreiber, Triest. — 23. XI. 11. (24. I. 11.)

12o. G. 37464. Verfahren zur Darstellung von Isopren und seinen Homologen. — Albert Gerlach u. Rudolf Koetschau, Hannover. — 9. IX. 12.

12o. K. 50526. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Zelluloseazetaten; Zus. z. Anm. K. 50333. — Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 21. II. 12.

75d. G. 38693. Verfahren zur Erzeugung von Perlmutterglanz auf Knöpfen, Schmuckgegenständen, Möbeleinlagen u. dgl. — Gesellschaft für Gelatinierungen G. m. b. H., Wahren b. Leipzig. — 19. III. 13.

29a. K. 51372. Fadenführer für Spinn- und ähnliche Maschinen, insbesondere für Kunstfadenspinnmaschinen. — Fa. Fr. Küttner, Pirna a. E. — 14. V. 12.

29a. K. 54049. Faserpflanzen-Entfleischungsmaschine. — Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, u. Hubert J. Boeken, Köln. — 21. II. 13.

29b. K. 53117. Verfahren zur Erzielung haltbarer weißer Färbungen aus primärer Azetylzellulose-Lösung ausgefällten Gebilden. — Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 13. XI. 12.

29b. S. 37509. Verfahren zur Herstellung von glänzenden Fäden, Films oder anderen Produkten aus Zelluloseformylesterlösungen. — Franz Sammet, Langerfeld i. W. — 28. X. 12.

39b. A. 22542. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen. — Christian Edouard Anquetil, Marseille, Frankr. — 29. VII. 12.

39b. M. 42979. Verfahren zur Darstellung eines harten, plastischen Materials aus azetonlöslicher Azetylzellulose; Zus. z. Anm. M. 42978. — Georg Meyer, Berlin-Schöneberg. — 26. XI. 10.

8k. M. 45360. Verfahren zum Reinigen der bei der Merzerisation verwendeten Lauge von Schlichte und anderen organischen Substanzen; Zus. z. Anm. M. 42356. — Julius Matter, Laacken b. Barmen. — 8. VIII. 11.

12o. D. 25442. Verfahren zur Veränderung der Löslichkeit von Zelluloseestern. — Dr. Henry Dreyfus, Basel, Schw. — 5. VII. 11.

22h. F. 33457. Verfahren zur Herstellung alkoholischer Azetylzelluloselösungen; Zus. z. Pat. 256922. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln und Elberfeld. — 25. XI. 11.

Erteilungen:

8c. 263880. Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Federn, insbesondere von Straußfedern; Zus. z. Pat. 259565. — Dr. P. Immerwahr, Berlin-Wilmersdorf. — 28. III. 12.

8a. 263762. Maschine zum Merzerisieren von Garnsträhnen. — Paul Hahn, Niederlahnstein a. Rh. — 30. I. 12.

8a. 263763. Verfahren zum fortlaufenden Chlorieren, Bleichen, Säuern oder ähnlichen Naßbehandeln von Geweben in Strangform in einem Behandlungsbehälter. — Walther Mathesius u. Moritz Freiberger, Charlottenburg. — 23. XII. 10.

8a. 263765. Vorrichtung zum Durchtränken von Dachpappe mit revolverartig in Armkreuzen gelagerten Wickel- oder Eindrehwalzen. — Maschinenfabrik Calbe G. m. b. H., Calbe a. S. — 7. IX. 12.

29a. 263786. Verfahren und Vorrichtung zum Durchstoßen und Reinigen des Kapillarrohres von Spinndüsen zur Herstellung künstlicher Seide. — Maurice Denis, Mons, Belgien. — 11. II. 13.

29a. 263787. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung der Fasern aus Blättern und blattartigen Gebilden mit harter Außenhaut. — Hubert J. Boeken, Köln a. Rh. — 3. XII. 12.

12o. 264006. Verfahren zur Darstellung von Dichloraethylen; Zus. z. Pat. 254069. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. — 25. VII. 12.

12o. 264007. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 30. IX. 10.

12o. 264008. Verfahren zur Darstellung von Diolefinen. — Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 15. II. 11.

12o. 264245. Verfahren zur Ueberführung des aus natürlichen Ausgangsmaterialien stammenden Rohbutadiens in eine zur Polymerisierung geeignete Form. — Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich. — 29. XII. 11.

12o. 264246. Verfahren zur Darstellung von Camphen. — Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik, Mannheim-Neckarau. — 17. XII. 12.

12o. 264264. Verfahren zur Darstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. u. Elberfeld. — 21. VII. 12.

12o. 264653. Verfahren zum Ausscheiden von Kampfer aus wasserhaltigen Lösungen in Alkohol, Aether o. dgl. — Dr. Konrad Kubierschky, Eisenach. — 11. IV. 12.

22i. 264291. Klebstoff. — Dr. Hermann Küchle in Darmstadt. — 12. VI. 12.

29b. 264557. Verfahren zur Verhinderung einer Verschlechterung von Flachs oder anderen Faserstoffen, bei deren Herstellung aerobische Mikroorganismen entweder allein oder in Verbindung mit anderen Organismen verwendet worden sind. — Oswald Silberrad, Buckhurst Hill (Engl.). — 4. I. 13.

38h. 264305. Verfahren zum dauernden Geruchlosmachen von Kork unter Beibehaltung seiner Elastizität. — Anton Milch, Gelsenkirchen-Altstadt. — 20. VI. 11.

39a. 264708. Verfahren zur Herstellung von Druckknopfoberteilen oder ähnlichen Gegenständen aus Hartpappe oder anderen zähen, prägefähigen Stoffen. — Friedr. Mierendorf u. Siegfried Fromm, Berlin. — 15. IX. 11.

39b. 264123. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Substanzen. — Dr. Iwan Ostromißlensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr", Moskau. — 10. I. 12.

39b. 264567. Verfahren zur Herstellung von gemusterten Gebilden aus Kaseinmassen; Zus. z. Pat. 240249. — Hans Stephan, Berlin. — 11. IX. 12.

39b. 264568. Verfahren zur Härtung plastischer Massen aus wasserfreiem Leim, Glyzerin und pulverförmigen Füllmitteln. — Isidor Traube, Charlottenburg. — 25. II. 13.

12o. 265172. Verfahren zur Darstellung von Butadien und Butadienhomologen. — Dr. Karl Engler, Karlsruhe u. Dr. Hermann Staudinger, Zürich. 28. IV. 12.

12o. 264923. Verfahren zur Darstellung von Isoprenen; Zus. z. Pat. 257640. — Dr. Hermann Staudinger, Karlsruhe i. Bad. — 15. VIII. 11.

12o. 264925. Verfahren zur Darstellung von Polymerisationsprodukten aus Butadien und seinen Homologen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln u. Elberfeld. — 16. IV. 12.

22g. 265054. Verfahren zur Darstellung zäher, fadenziehender, klebriger Massen, insbesondere für die Asphaltindustrie. — Janny Goepper u. Dr.-Ing. Otto Geiger, Obertürkheim. — 8. XI. 12.

22i. 265055. Klebmittel zum Befestigen von Linoleum u. dgl. auf Fußböden. - Otto Kossack, Düsseldorf. 20. VIII. 12.

29b. 264951. Verfahren zur Herstellung eines innigen Gemenges von Zellulose und Kupfer für die Herstellung von Zelluloselösungen — Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. — 12. X. 12.

29b. 264952. Verfahren zur Herstellung einer zum Lösen von Zellulose dienenden Kupferoxydammoniaklösung. — Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. — 12. X. 12.

29b. 265057. Verfahren zum Rotten von Flachsstroh mit Hilfe von Mikroorganismen enthaltenden Auszügen. — Dr. Oswald Silberrad, Buckhurst Hill, Engl. — 2. V. 12.

29b. 265204. Verfahren zur Herstellung von metallähnlichen Textilfäden, Geweben u. dgl. — Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. — 12. X. 12.

29b. 265205. Verfahren zum Aufschließen von Pflanzenfasern, insbesondere Bastfasern, unter Zuhilfenahme von Kälte unter dem Gefrierpunkt. — Karl Kübler, Berlin-Wilmersdorf. — 12. XI. 11.

39b. 264820. Verfahren, um das Klebrigwerden bezw. Verharzen der durch Polymerisation von Butadien, seinen Homologen und Analogen, mit Ausnahme des Isoprens, erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln u. Elberfeld. — 24. III. 11.

39b. 264959. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln und Elberfeld — 21. VII. 12.

39b. 265219. Verfahren zur Herstellung einer beim Schlagen zwischen erwärmten Flächen unter Luftzutritt federwolkenartige Gebilde abstoßenden Masse. — Gustav Ottomar Heinsius von Mayenburg, Dresden. — 22. III. 12.

39b. 265220. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. — Karl Scherrer, Frankfurt a. M. — 10. I. 11.

39b. 265221. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln und Elberfeld. — 16. XI. 12.

39b. 265325. Verfahren zur Verbesserung der durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen. — Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 3. VIII. 12.

23c. 265597 bis 265600. Verfahren zur Herstellung als Schmier-, Imprägnier-, Anstrichmittel u. dgl. geeigneter Oelgemische; Zus. z. Pat. 263278. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. — 8. V. 09.

39a. 265447. Verfahren zum Vulkanisieren der inneren Gummiauskleidung von Rohren und anderen Hohlkörpern. Felten & Guilleaume Carlswerk Akt.-Ges., Mühlheim a. Rhein. — 26. IV. 12.

39a. 265551. Schicht zum Verbinden von Kautschuk mit Metallen. — Electro-Chemical Rubber and Manufacturing Company, New Jersey, England. — 21. V. 11.

39a. 265650. Vorrichtung zum Einsetzen von fertig gebogenen Schuhhaken in eine Form zum Aufbringen der Zelluloidauflage. — Moll & Co., Maschinenfabrik, Barmen. 20. IV. 12.

39a. 265740. Verfahren zur Herstellung festhaftender Ueberzüge von Kautschuk auf Gegenständen aus Eisen oder Stahl. — F. O. Estermann, Rottweil, Württ. — 15. X. 12.

75b. 265618. Verfahren zur künstlichen Darstellung der äußeren Gestalt und des inneren Baues natürlicher Objekte. — Dr. Karl August Lingner, Dresden. — 6. III. 13.

22h. 265852 und 265911. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseformiatlösungen. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 5. I. 13.

28a. 265912. Aus Wachs, Paraffin und Terpentin bestehendes Imprägniermittel für Leder. — Josef Maier, Passau-Grünau. — 9. VII. 12.

28a. 265913. Verfahren zum Appretieren und Färben von Leder aller Art. — Oskar Trebitsch, Wien. — 26. IV. 12.

39b. 265923. Verfahren zur Herstellung formbarer Massen aus geschmolzenen Kautschukabfällen. The Bourne Rubber Company Limited, London. — 29. II. 12.

75c. 265780. Verfahren zum Ueberziehen von Schiffsböden oder anderen Oberflächen mit einem Schutzüberzug. — John Patrickson Boulton, Barrow-in-Furneß, Lancaster, Engl. — 7. VI. 12.

Gebrauchsmuster.

3c. 564011. Zelluloid-Gürtelschnalle oder -Schließe mit mehrfarbigen Rändern. — Zelluloidwarenfabrik „Arminius“, Franz Eßmann, Salzuflen. — 4. VII. 13.

38h. 565349. Holzimprägnierungsapparat. — C. Geck, Gronau i. W. — 15. II. 13.

39b. 565282. Vorrichtung zum Erweichen von Versteifungs-Schuhkappen aus Zelluloid u. dgl. — Arthur Schindler, Weißenfels a. S. — 5. VII. 13.

39a. 565721. Zelluloidtafel für die Knopfindustrie. — Koll & Voß, Barmen. — 30. VII. 13

39a. 565957 und 566244. Vorrichtung zur Kondensierung und Zurückgewinnung des bei der Herstellung nahtloser Gummiwaren verwandten Lösungsmittels. — Wilh. Vogel, Dellbrück, Bez. Köln. — 30. VII. 13.

29a. 567730. Spule für die Kunstseidefabrikation. — Fr. Küttner in Pirna a. E. — 13. XI. 12.

39a. 567614. Messer zum Schneiden von Fassonstäben aus Kunststoffen. — Max Sünskes in Lank. — 5. VIII. 13.

39a. 568106 Maschine zum Verarbeiten von Gummi für industrielle Zwecke. — John Edward Pointon, Peterborough, Engl. — 18. XII. 12.

39a. 568596. Kammsägemaschine für Haarkämme. — Eduard Meeh, Pforzheim. — 23. VIII. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien) Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor **Max Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. Oktober 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | **3. Jahrgang Nr. 20**

Zur Mercerisation der Sulfitzellulose (Alkalizellstoff) für Viskose.

Aus der Praxis mitgeteilt von Hans Eggert-Moskau.

Um mit Schwefelkohlenstoff in Verbindung zu treten, muß die Zellulose mit Natronlauge von bestimmter Konzentration behandelt werden. Nur eine Na-haltige Hydratzellulose kann mit Schwefelkohlenstoff reagieren, indem sie zur wasserlöslichen Form des Thiokarbonats umgestaltet wird.

Zahlreiche Versuche erwiesen, daß bei Behandlung der Zellulose mit Aetznatron sich keine stabile chemische Verbindung bildet. Die Natronmoleküle können leicht mit Hilfe von kaltem Wasser oder heißem Alkohol abgespalten werden unter Rückbildung von Zellulose und Natronlauge. Bei längerem Lagern wirkt in derselben Weise auch die Kohlensäure der Luft. Durch die Einwirkung der Natronlauge bildet sich kein Zellulosealkoholat, sondern das Molekül wird in sich gelockert, indem sich die Natronmoleküle gleichsam wie ein immer stärker eindringender Keil zwischen die Zellulosemoleküle drängen. Diese Erscheinung bestätigen vollkommen auch die Untersuchungen von H. Ost und F. Westhof (zitiert nach C. Piest „Die Zellulose"), daß mercerisierte Zellulose in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von der ursprünglichen Zellulose verschieden ist. Ihr kommt die Formel $C_6H_{10}O_5$ zu. Dasselbe bestätigt auch der Zusammenhang von Viskosität und Reifedauer der Alkalizellulosen. Je länger der Alkalizellstoff in einem geschlossenen Gefäß zur Nachwirkung stehen bleibt, desto geringere Viskositäten erhält man. Die Entpolymerisierung des großen kompakten Zellulosemoleküls in die einzelnen Moleküle wechselt mit späterem rapiden Abbau und Zerfall des Moleküls in Wasser und Kohlensäure ab. Ob dies vergrößerter Reaktionsfähigkeit der gesteigerten Oberflächenwirkung zuzuschreiben ist oder anderen Erscheinungen, ist vorläufig sehr schwer zu bestimmen. Mir gelang es, mehrere Alkalizellstoffproben, die vorher genau analysiert und dann unter vollständigem Abschluß von Luft drei Jahre aufbewahrt wurden, zu untersuchen. Die Zusammensetzung der Alkalizellulose war anfänglich:

Zellulose	24,48	Prozent
$NaOH$	15,36	„
Na_2CO_3	1,72	„
H_2O	58,44	„

Nach dreijährigem Stehenlassen bei 15° C:

Zellulose	19,40	Prozent
$NaOH$	6,40	„
Na_2CO_3	7,95	„
H_2O	66,25	„

Die zweite Analyse zeigt uns, daß das kompakte, unbewegliche, wenig reaktionsreiche Zellulosemolekül nicht nur entpolymerisiert, sondern daselbst auch ein großer Teil der Einzelmoleküle zu Wasser und Kohlensäure abgebaut wurde. Der Alkalizellstoff ist sehr wasserhaltig und die einzelnen reaktionsreich gewordenen Moleküle treten mit anderen Körpern leicht in Verbindung, sogar bei einer starken Verdünnung mit 18,5 Prozent Natronlauge. Die sich beim Zerfall des Zellulosemoleküls ausscheidende freie Kohlensäure wird begierig vom freien Aetznatron absorbiert, und zwar unter Bildung von Natriumkarbonat. Zerfall und Abbau sind so weitgehend, daß man nur bei mikroskopischer Beobachtung noch an den kleinen hie und da ganz gebliebenen Stückchen eine Zellulosefaser erkennen kann. Eine Viskose, die aus diesem Alkalizellstoff hergestellt wurde, war sehr dünnflüssig (beinahe wie Wasser) und in saurem Bade gefällt, lieferte sie nur lose schwebende Zelluloseflocken. Ich bin der Ansicht, daß je konzentrierter die Mercerisierlauge und je höher die Behandlungs- und Reifetemperatur, desto schneller vollzieht sich der Uebergang von Entpolymerisierung zum Abbau des Moleküls. Hohe Konzentration der Natronlaugen sowie auch hohe Temperaturgrade sind Ursachen der Bildung großer Mengen von Hemizellulosen, die bei der Viskoseherstellung so nachteilige Erscheinungen hervorrufen. Aus obengesagtem sieht man, daß es von recht großer Wichtigkeit ist, zweckentsprechend den Alkalizellstoff zu bereiten. Wie einfach auch die Mercerisation des Sulfitzellstoffs auf den ersten Blick erscheinen mag, so muß man gerade dieser Behandlung möglichst viel Aufmerksamkeit und Sorgfalt widmen. Ein gut vorbereiteter Alkalizellstoff wird sich stets mit Leichtigkeit xanthatieren lassen und wird das Endprodukt nahe dem idealen Endprodukt zu stehen kommen.

Im Großbetriebe hält man es für zweckmäßig, aus Bequemlichkeitsrücksichten die Sulfitzellstoffblätter als



solche ohne vorhergehende Zerkleinerung zu mercerisieren. Die Behandlung mit Aetznatron geschieht in großen eisernen Behältern. Zahlreiche Versuche und die Praxis zeigten, daß eine technisch reine aluminium-, eisen- und kalkfreie Natronlauge von 18,4 bis 18,6 Prozent als die beste Konzentration sich bewährt. So hohe Konzentrationen sind nur bei ziemlich hohen Temperaturen verwendbar. Man hat jedoch beobachtet, daß bei einer niedrigeren Temperatur die Mercerisation weit vollkommener, auch viel rascher vor sich geht; dabei kann auch die Stärke der Lauge reduziert werden, z. B. darf man bei einer Temperatur von + 5° C mit Vorteil eine Lösung von Natronlauge von 17,5 bis 17,7 Prozent gebrauchen. Bei den vollkommen losen Zellulosefasern könnte man die Mercerisation schon nach zehn Minuten lang andauernder Behandlung als beendet betrachten. Nur wegen der ziemlich großen Dichtigkeit der Sulfitzellstoffblätter muß der Prozeß bei niedrigeren Temperaturen eineinhalb, bei den höheren zwei Stunden lang dauern. Nach Verlauf dieser Zeiträume muß der Zellstoff auf 3,2 bis 3,15 seines früheren Gewichts (umgerechnet auf absolut trockene Zellulose) abgeschleudert bezw. abgepreßt werden. Bei dem Abschleudern erhält man viel gleichmäßigeren Alkalizellstoff als beim Abpressen, wobei meistens die Ränder des Blattes mehr Aetznatron behalten als die Mitte. Leider kann man in größeren Betrieben keine Zentrifuge verwenden wegen vieler Unvollkommenheiten dieser Maschine. Ich erwähne z. B. nur, daß Zentrifugen nicht groß genug gebaut werden. Abpressen auf das 3,2 bis 3,15fache Gewicht des trockenen Zellstoffs hat sich am besten bewährt, denn ein Abpressen oder Abschleudern auf größeres Gewicht bietet Schwierigkeiten bei der Zerkleinerung (das „Gleiten") und Lagern (starkes Zusammenbacken in große Klumpen) bei der Reife; es beeinträchtigt auch die Viskosität der Masse. Abpressen auf ein niedrigeres Gewicht stellt insofern große Hindernisse in den Weg, als dem stellenweisen Austrocknen beim Stehenlassen damit Vorschub geleistet wird, das heißt diese trockenen Stellen werden bei der nachfolgenden Behandlung mit Schwefelkohlenstoff sehr langsam bezw. gar nicht angegriffen, was eine durch Fäden verunreinigte Viskose liefert.

Der beinahe trocken gewordene Alkalizellstoff wird jetzt in einer Zerkleinerungsmaschine (am besten von Werner & Pfleiderer) gut zermahlen, und zwar so lange, bis ein Liter losen Zellstoffs 230 g wiegt. Eine sehr schöne Reaktion auf die Zerkleinerung ergibt sich, sobald man beliebige Mengen des zu untersuchenden Alkalizellstoffs mit Phenolphthalein stark anfärbt und alsdann rasch 1/N-Schwefelsäurelösung zufließen läßt. Bei einer genügenden Zerkleinerung muß sich die Masse in sieben bis acht Minuten vollständig entfärben. (Nach R. Ohnesorge.)

Der gut zerkleinerte Zellstoff wird in dicht schliessende Eisenbehälter gebracht und bei einer Temperatur von 18 bis 25° C der Reife überlassen. Reifedauer und Temperatur sind abhängig von späterer Viskosität fertiger Viskose. Je länger bezw. bei je höheren Temperaturgraden die Reife vor sich geht, desto dünnflüssigere Viskosen erhält man. Die Reife dauert (zur Herstellung gut verspinnbarer Viskosen) annähernd 60 bis 75 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 23° C. Sollten die Viskositäten zu hoch erscheinen, so erhöht man am rationellsten die Temperatur der Reife um 1 bis 2° C. Es ist meistens viel bequemer, die Temperatur im Reifekeller zu erhöhen als die Dauer der Reife zu verlängern, denn 1 bis 2° C können oftmals zehn Stunden Reifedauer ersparen. Eine gute, brauchbare Alkalizellulose muß nach der Analyse folgende Zusammensetzung besitzen:

Zellulose	26 bis 27	Prozent
$NaOH$	15 „ 16	„
Na_2CO_3	0,3 „ 1	„

Bei der Mercerisation gehen sämtliche in Aetznatron löslichen Bestandteile der Zellulose, die sogenannten Hemizellulosen in die mercerisierende Lauge über. Diese Hemizellulosen, wie schon oben erwähnt, besitzen eine sehr nachteilige Wirkung auf das Endprodukt. Infolge von Ansammlung genannter Hemizellulosen in der Natronlauge ist man im Großbetriebe gezwungen, nur einen Teil der angewandten Lauge wieder für die weitere Arbeit zu verwenden. In letzter Zeit sucht man kaustische Sodalösung zu regenerieren, indem die Hemizellulose mit Hilfe von Kupfersulfat gefällt und alsdann filtriert wird. Allein nach dieser Operation erhält man viel dunklere Viskosen sowie auch grünlich gefärbte Gebilde.

Zusatz von Netzmitteln wie Türkischrotöl, Glyzerin, Aethylalkohol usw. bei der Mercerisation weisen keine nennenswerten Vorteile auf, ja sind sogar schädlich, da sie den überschüssigen Schwefelkohlenstoff zurückhalten und emulsieren, wodurch unbrauchbare Viskosen entstehen. Obwohl Kochsalz und Karbonate die Aufnahmefähigkeit von Aetznatron der Zellulose erhöhen, sind diese Mittel jedoch wegen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ebenfalls vollständig unbrauchbar.

Ueber Juvelith.

Von Dr. Fritz Pollak-Wien.

Seit einer Reihe von Jahren bin ich mit der Herstellung von Kunstprodukten aus Phenolen und Formaldehyd beschäftigt und habe mich hierbei in einer etwas anderen Richtung bewegt, als ältere Autoren, zum Beispiel Story (D.R.P. 173 990), Lebach und Baekeland. Die Verfahren dieser Autoren beruhen auf der kondensierenden Wirkung alkalischer Kondensationsmittel. Die letzteren werden entweder — bei Story — durch Verwendung stark pyridinhaltiger, roher Karbolsäure oder Salze, bei Lebach und Baekeland durch bewußten Zusatz von Alkalien oder basisch wirkenden Salzen in die Masse hineingebracht. Zum Unterschiede hiervon wird bei den Verfahren, über welche ich hier referieren will, ein saures Kontaktmittel verwendet, oder ohne Kontaktmittel gearbeitet. Die Verwendung eines sauren Kondensationsmittels geht schon auf Kleeberg (Ann. 263, Seite 283) zurück; allein die von Kleeberg und späteren Autoren verwendete Menge sauren Kondensationsmittels war so groß, daß die entstehenden Produkte eine völlig unregelmäßige Beschaffenheit besaßen, von Blasen, Rissen und Sprüngen durchsetzt waren und deshalb eine technische Verwendung nicht zuließen.

Das zunächst von mir gefundene Verfahren (D.R.P. 263 109 vom 15. Sept. 1909) unterscheidet sich von diesem letzteren Prozesse durch seine technische Verwendbarkeit. Es wurde hierbei eine sehr viel geringere Säuremenge zur Einleitung der Reaktion verwendet, die Konzentration der Formaldehydlösung bedeutend erhöht und durch das Zusammenwirken dieser beiden Abänderungen des altbekannten Prozesses gelang es, ein weißgefärbtes, dichtes Endprodukt von gleichmäßiger Beschaffenheit und dem beiläufigen Aussehen des Elfenbeins herzustellen.

Schon aus dieser Schilderung des Endproduktes erhellt nun aber, daß das erhaltene Kunstharz in seinem Aeußern wesentlich von den unter den Namen „Re-



sinit" und „Bakelite" bekannt gewordenen durchsichtigen, unlöslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd verschieden ist. Das von mir erhaltene weiß gefärbte Produkt besaß ein niedrigeres spezifisches Gewicht und eine bessere Bearbeitbarkeit und zeichnete sich durch grössere Zähigkeit vor den alkalischen Kondensationsprodukten aus. Andererseits besaß es zunächst den großen Nachteil, daß es dem Einflusse der Atmosphäre keinen genügenden Widerstand zu leisten vermochte; die derart erzielbaren Produkte veränderten nach einiger Zeit die Farbe und wurden hierbei gelb bis bräunlich gefärbt. Diese Eigenschaft kommt bei der Herstellung dunkelfarbiger Produkte natürlich nicht in Betracht; will man aber dauernd weiße oder sehr hellgefärbte, trübe Massen solcher Art herstellen, dann muß man einen etwas anderen Weg beschreiten, der dann auch bei weiteren Arbeiten begangen worden ist. Es zeigte sich auf Grund sehr eingehender Versuche, daß bei den Kunstmassen aus Phenolen und Formaldehyd in gleicher Weise, wie dies bei anderen plastischen Stoffen der Fall ist, die Anwesenheit der geringen Mengen Kontaktmittel in den Massen die eigentliche Quelle der Veränderlichkeit sei. Es erwies sich aber auch weiterhin, daß durch die Einwirkung der verwendeten Kontaktmittel schon im ersten Teile des Prozesses, Nebenreaktionen eingeleitet werden, welche zur Entstehung von Leukofarbstoffen der Di- und Triphenylmethanreihe führen; die letzteren oxydieren sich späterhin durch den Einfluß von Licht und Luft und gehen hierbei in die eigentlichen Farbstoffe über, wodurch die Massen bei unrichtigem Arbeitsprozesse schon während ihrer Entstehung oder nach ihrer Fertigstellung eine Färbung erhalten. Bei dieser Gelegenheit sei allerdings erwähnt, daß die genannten Farbstoffe nicht die einzige Quelle der Veränderlichkeit der fertigen Produkte sind. Indessen können wir uns bei der hier gegebenen kurzen Betrachtung allein mit ihnen befassen, weil die Versuche zu ihrer Entfernung den Anstoß für die weitere Ausbildung dieses Verfahrens ergeben haben.

Es ist ungemein schwierig, die letzten Spuren dieser Leukoprodukte zu beseitigen, so daß es einer Reihe von Wasch- und Reinigungsoperationen bedarf, wenn man zu beständigeren Endprodukten gelangen will. Bedient man sich aber während des Herstellungsprozesses solcher Bedingungen, die eine noch geringere Menge an sauren Kondensationsmitteln beanspruchen, so erhält man ein Endprodukt von ganz anderer Beschaffenheit, als bei Verwendung der ohnehin sehr geringfügigen Säuremengen, wie sie in dem D.R.P. 263 109 angeführt worden sind. Es stellte sich nun heraus, daß man bei dem ersten Kondensationsprozesse an Stelle von konzentrierter Formaldehydlösung oder von amorphem Paraformaldehyd die kristallinischen Modifikationen des Paraformaldehyds verwenden kann. Diese kristallinischen Paraformaldehyde sind von Auerbach und Barschall (Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamt 1907) einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden und hierbei wurde die Existenz verschiedener kristallinischer Paraformaldehyde festgestellt, welche von den genannten Autoren als α, β, γ, bezw. δ Polyoxymethylen bezeichnet wurden. Es zeigte sich nun, daß diese kristallinischen Produkte ein sehr wechselndes Verhalten gegenüber den Phenolen besitzen; auf alle Fälle reagieren sie schon mit erheblich geringeren Säuremengen als amorpher Paraformaldehyd, und es gelang mir sogar, unter Umständen ganz ohne Zusatz saurer Kontaktmittel annähernd quantitative Reaktion zu erreichen.

Ich spreche hier mit Absicht von „Kontaktmitteln", nicht von „Kondensationsmitteln". Nicht nur deshalb, weil die hier in Frage kommende Säuremenge bei Verwendung kristallinischer Paraformaldehyde in keinem Falle mehr als 0,013% des verwendeten Phenols ausmacht, sondern auch deshalb, weil hier die für eigentliche Kontaktwirkungen charakteristische Unabhängigkeit der Reaktion von den Aequivalenzgesetzen vorliegt. Die Reaktion findet hier bei Herstellung großer Partien sehr erheblich viel energischer statt, als bei geringen Mengen, wie ich mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatte.

Die eigentliche Ursache dieser auffallenden Erscheinung ist bisher noch strittig und ich muß mir schon aus patentrechtlichen Gründen versagen, auf diese interessante Frage des Näheren einzugehen; immerhin bot sich jedoch hierdurch die Möglichkeit, Produkte zu gewinnen, welche eine erheblich größere Widerstandsfähigkeit gegen die verändernden Einflüsse von Licht und Luft besitzen, als die unter Mithilfe basischer oder saurer Kontaktmittel bis dahin dargestellten Produkte. Die lichtbeständigeren Kunststoffe werden in kurzem unter dem Namen „Juvelith" in den Handel kommen. Bei Besichtigung der Proben findet man, daß es nunmehr gelungen ist, diese Produkte sowohl in durchsichtiger als auch in undurchsichtiger Form herzustellen, so daß sich die wichtigsten Imitationen der natürlichen Materialien, wie Schildpatt, Elfenbein, Korallen, Bernstein usw. in qualitativ guter Ausführung herstellen lassen.

Die Durchsichtigkeit der Massen wird dadurch erzielt, daß unter bestimmten Bedingungen eine vollkommene Beseitigung des in dem Zwischenprodukt vorhandenen Wassers vorgenommen wird. Die durchsichtigen Massen enthalten wahrscheinlich das denkbare Minimum an Wasser, während die getrübten Produkte unter Umständen hiervon recht beträchtliche Quantitäten in chemisch gebundener Form enthalten. So einfach aber das Problem zu sein scheint, aus löslichen Zwischenprodukten solcher Art die letzten Wasserspuren zu beseitigen, so schwierig ist diese Aufgabe bei ihrer technischen Bearbeitung. In der Tat bereitete es enorme Schwierigkeiten, das „Juvelith"-Verfahren aus der Retorte in den Großbetrieb zu übertragen. Zunächst war es die Frage der kristallinischen Paraformaldehyde, die einer eingehenden Bearbeitung bedurfte. Solche Paraformaldehyde sind bisher in technischer Ausführung im Handel nicht zu erhalten.

Die Herstellung nach dem von Auerbach und Barschall angegebenen Verfahren ist eine relativ sehr schwierige. Die genannten Autoren benützen zur Herstellung von α und β Polyoxymethylen methylalkoholfreie Formaldehydlösungen, welche auf umständlichem Wege durch Sublimation von Paraformaldehyd im Stickstoffstrom in destilliertes Wasser hergestellt werden. Hierbei findet häufig ein Verstopfen der Rohre statt, so daß der Prozeß zu seiner Durchführung bedeutender Zeit und Uebung bedarf. Die erhaltenen wässerigen Lösungen müssen hierauf zumeist konzentriert werden und können erst dann behufs Herstellung der Polyoxymethylene mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration behandelt werden.

Bei meinen Bemühungen, kristallinische Paraformaldehyde in technisch durchführbarer Weise zu gewinnen, ist es mir gelungen, ein einfaches Verfahren aufzufinden, welches die genannten Uebelstände nicht besitzt und zudem eine Wiederverwendung der abfallenden Mutterlaugen gestattet. Zu diesem Zwecke

löst man amorphen Paraformaldehyd in verdünnter Schwefelsäure verschiedener Konzentration, filtriert von etwa unlöslich gebliebenen Flocken ab und läßt allmählich kristallisieren. Je nach der Konzentration der verwendeten Schwefelsäure erhält man verschiedenartige kristallinische Polyoxymethylene. Zur Herstellung von α Polyoxymethylen bediene ich mich einer 25%igen Schwefelsäure zur Herstellung des in Natriumsulfitlösung unlöslichen γ Polyoxymethylens einer 70—80%igen Schwefelsäure, zur Herstellung von β Polyoxymethylen einer 40—50%igen Schwefelsäure. Nach Abkühlung der Lösungen wird die ausgeschiedene kristallinische Masse abfiltiert und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Waschwässer neutral reagieren. Die erhaltenen Produkte werden an der Luft getrocknet und sind mit den von Auerbach und Barschall hergestellten Polyoxymethylenen identisch. Die Schwefelsäure kann bei diesem Prozesse durch Salzsäure und andere starke Säuren ersetzt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, Schwefelsäure zu verwenden, weil hierbei die Bildung von Nebenprodukten tunlichst vermieden wird.

Des ferneren war es eine Frage des als Gefäßwand geeigneten Metalls, mit welcher ich mich fast $1^1/_2$ Jahre zu beschäftigen hatte, ehe das Verfahren technische Durchführung gestattete. Karbolsäure ist ein außerordentlich aggressives Agens, und wenngleich manche Metalle hiervon nur in sehr geringfügigem Maße angegriffen werden, so genügen doch die gelösten Metallmengen, um eine unwillkommene Trübung des unlöslichen Endproduktes herbeizuführen und seine Isolationsfähigkeit gegen den elektrischen Strom bedeutend herabzusetzen.

Des weiteren war es eine schwierige Aufgabe, Produkte gleichmäßiger Bearbeitbarkeit zu erhalten. Es ist nicht gleichgültig, ob man sich bei Herstellung der löslichen Kondensationszwischenstufe eines basischen oder eines sauren Kontaktmittels bedient. In letzterem Falle entsteht ein lösliches, schellackartiges Harz, welches erst durch Bindung weiterer Formaldehydmengen in den unlöslichen Endzustand übergeht. Hierzu bedarf es eines stets gleich bleibenden Zusatzes von Formaldehyd zu der Masse. Enthält nun das Zwischenprodukt wenn auch geringfügige Mengen freien Phenols gelöst, so setzt sich der Formaldehyd zunächst mit dem letzteren um, wobei Wasser entsteht, und dieses Wasser trübt das Endprodukt in unerwünschter Weise. Es gelang mir nach langer Arbeit, schließlich ein Verfahren aufzufinden, welches diesen Uebelstand beseitigt. Dasselbe ist in einer Reihe von Staaten zum Patent angemeldet worden. Es besteht darin, daß das in bestimmter Weise hergestellte und in bestimmter Weise vorgereinigte, lösliche Kondensationsprodukt mehrere Stunden lang mit Formaldehydlösung im Vakuum bei Temperaturen von 25 bis 35 Grad C behandelt wird. Hierbei wird ein bedeutender Teil des Formaldehyds chemisch gebunden, während die abgehenden Dämpfe den Methylalkohol und das freiwerdende, sowie das aus der Formaldehydlösung stammende Wasser mit nur relativ geringen Mengen gasförmigen Formaldhyds in die Vorlage führen. Die Temperatur wird erst nach Erzielung einer gewissen Konzentration allmählich gesteigert und der Prozeß schließlich bei 96 Grad Celsius zu Ende geführt. Das erhaltene dickflüssige Harz gelangt in die Gußformen und wird bei ca. 95 Grad Celsius gehärtet. Diese Härtung ist wieder ein schwieriges Problem für sich. Es gehört langjährige Erfahrung dazu, um dieselbe im Großen in technisch einwandfreier Weise durchzuführen und ich bedaure aufrichtig, aus kaufmännischen Gründen nicht in der Lage zu sein, hierüber ausführliche Mitteilungen machen zu können. Es sei hier nur erwähnt, daß es schließlich gelungen ist, auch dieser Schwierigkeiten Herr zu werden.

Ueber die chemische Konstitution der löslichen und unlöslichen Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd ist von Seite verschiedener Autoren, ich nenne hier Lebach, Baekeland, und insbesondere in letzter Zeit F. Raschig, Ludwigshafen, welch letzterer hierüber einen sehr interessanten Vortrag auf dem 8. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New-York hielt, ausführlich gesprochen worden. Raschig hat die Ansicht entwickelt, daß die harzartige Natur der hier in Frage kommenden Produkte in erster Linie dadurch zu erklären sei, daß dieselben aus einer großen Fülle verschiedenartiger Körper zusammengesetzt sind. Zugegeben, daß Gemische vieler kristallinischer Produkte in der Tat amorphe Eigenschaften besitzen können, möchte ich mich dieser Ansicht für den vorliegenden Fall dennoch nicht ohne gewisse Vorbehalte anschließen. Gerade die neueren Arbeiten über die synthetischen Kautschuke haben erwiesen, daß es ohne Zweifel organische Konfigurationen gibt, welche auch dann unkristallinisch sind, wenn sie in ganz reinem Zustand vorliegen.

Ich wäre vielmehr nach einer bereits recht langen Bearbeitung dieses Gebietes der Ansicht, daß hier ein oder mehrere offenkundige Kolloide vorliegen, nicht nur Mischungen kristallisationsfähiger Substanzen, und für diese meine Auffassung scheint mir die Tatsache zu sprechen, daß man unter sehr wechselnden Bedingungen und mit sehr wechselnden Mengen der einzelnen Bestandteile doch stets zu Produkten gelangt, welche untereinander eine überraschende Aehnlichkeit besitzen. Allerdings glaube ich, daß die Vorgänge bei Entstehung der unlöslichen Endprodukte weit komplizierterer Natur sind, als bisher angenommen wurde. Unter Zugrundelegung der von Baekeland entwickelten Konstitutionsformeln erschiene beispielsweise die große Beständigkeit der Endprodukte nahezu unverständlich.

Es unterliegt überdies für mich keiner Frage, daß außer den Vorgängen der Wasserabscheidung von Seite des Formaldehyds auch noch eine oxydierende Wirkung ausgeübt wird, da ich in den Reaktionsprodukten stets Methylalkohol in größeren Mengen nachzuweisen vermochte. Formaldehyd ist aber andererseits infolge seiner leichten Oxydationsfähigkeit auch ein reduzierendes Agens und wir haben keine Gewähr dafür, daß nicht auch diese reduzierende Wirkung während des Prozesses an irgend einem bestimmten Produkte die Reaktion beeinflußt.

Ohne mich also auf analytische Resultate berufen zu können — und solche haben bei derartig hochmolekularen Produkten nur geringen Wert — möchte ich annehmen, daß die vorliegenden Produkte Derivate eines ringförmigen Kohlenwasserstoffes sind. Die Entstehung eines solchen ließe sich in der einfachsten Weise, zum Beispiel unter Zugrundelegung einer Reaktion denken, die ich gelegentlich bei der Herstellung solcher Massen beachten konnte und die nach folgender Gleichung stattgefunden zu haben scheint:

$$C_6H_5\text{—}OH + HCHO = C_6H_5\text{—}CHO + H_2O$$

Die Entstehung des Benzaldehyds beobachtete ich, als ich das nach Tollens und Moschatos hergestellte Hexamethylenamintriphenol mit Salzsäure aufkochte. Den entstandenen Benzaldehyd vermochte ich

durch alle für Benzaldehyd charakteristischen Eigenschaften zu identifizieren. Daß Benzaldehyd mit Phenolen leicht zu hochmolekularen Komplexen zusammentritt, ist bekannt. Daß solche Komplexe eine geringere Tendenz zur Kristallisation zeigen, unterliegt gleichfalls keinem Zweifel. Ob die Reaktion in der Hauptsache im Sinne der obigen Gleichung oder nur gelegentlich nebenher stattfindet, vermag ich allerdings nicht zu entscheiden. Im übrigen ließe sich wohl auch vorstellen, daß hier ein Ringkomplex durch Zusammentritt mehrerer Formaldehydgruppen gebildet wird, um den die Phenolreste gruppiert sind.

Ballon- und Aeroplanstoffe. (Fortsetzung.)

Von Gerhard Hübener.

II. Teil. — Die Prüfungen der Roh- und Fertigfabrikate.

V. Fertiger Ballonstoff. Die Prüfung der fertigen Ballonstoffe erfolgt hauptsächlich auf Stärke, Zerreißfestigkeit, Dehnbarkeit, Zerplatzfestigkeit, Gasdichte und eventuell auch auf Licht- und Wetterbeständigkeit. Die Prüfung auf Stärke, Zerreißfestigkeit und Dehnbarkeit führt man bei dem fertigen Ballonstoff in derselben Weise aus, wie bei dem Gewebe bereits beschrieben worden ist. Es ist unbedingt notwendig, die genaue Widerstandskraft eines Ballonstoffes zu kennen, und es dürfen nur solche Stoffe verwendet werden, die bei der Prüfung einen gewissen Sicherheitsfaktor ergeben haben. Gewöhnlich nimmt man den Koëffizienten 10 an, d. h. der an der Zerreißprobe für die Festigkeit ermit-



Fig. 29. Dickenmesser. (L. Schopper, Leipzig.)



Fig. 30. Reißmaschine. (L. Schopper, Leipzig.)

telte Wert muß die spätere, tatsächliche Beanspruchung des Stoffes als Ballon um das Zehnfache übertreffen. Man dividiert also die berechnete Beanspruchung des Stoffes als aufgeblasenen und belasteten Ballon in die gemessene Reißfestigkeit und soll dann den Sicherheitsfaktor 10 erhalten. Parseval legt, soviel bekannt ist, den Sicherheitsfaktor 8 zugrunde; bei dem geplatzten Erbslöh-Ballon betrug er nur 4. Bei der Aufstellung der Pläne und der Konstruktionsberechnung muß auch der Dehnbarkeit Rechnung getragen werden, da die Auftriebskraft, die Schwerkraft, sowie die Ausdehnung und die Zusammenziehung, die den Temperaturschwankungen folgen, zu Volumveränderungen, die man im voraus kennen muß, Anlaß geben. Besonders spindelförmige Ballone sind sehr stark unregelmäßigen Deformierungen unterworfen, welche die vorhergesehenen Umrißlinien bedeutend beeinflussen. Die Messung der Dehnung ist ebenfalls bei dem Gewebe genau beschrieben. Auch hier muß sich wieder ein entsprechender Sicherheitsfaktor ergeben. Die Prüfung der Widerstandsfähigkeit gegen Platzen, die Zerplatzfestigkeit ist zwar insofern sehr wichtig, als von ihr die Existenz des Ballons und der Luftschiffer abhängt, andererseits aber ist die Sicherheit gegen Platzen als praktisch absolut zu betrachten, da es außergewöhnlicher und unvorhergesehener Erhöhungen des Gasdruckes im Ballon bedarf, um ein Platzen zu verursachen. Ein solcher außergewöhnlicher Fall lag beim Untergang der „Republique" vor, bei dem eine pendelnde Bewegung des Ballons den Gasinhalt zuerst in den Hinterteil und dann mit aller Wucht in den Vorderteil des Ballons drängte, wobei ein Druck erzeugt wurde, dem kaum eine Hülle widerstehen kann. Man ermittelt gegenwärtig die Widerstandsfähigkeit der Stoffe gegen Platzen, wenn für Kugelballone bestimmt, nach folgender Methode: Die Vorrichtung (Fig. 31 a) besteht aus einer Metalltrommel von ungefähr 15 cm Durchmesser, deren eine Seite offen ist; auf diese Seite wird ein Stück des zu prüfenden Ballonstoffes in geeigneter Weise aufgespannt. Im Inneren dieser nun luftdicht abgeschlossenen Trommel komprimiert man die Luft mit Hilfe einer Handluftpumpe. Ein Manometer zeigt zu jeder Zeit den inneren Druck an. Man komprimiert die Luft so lange, bis der Ballonstoff platzt. Am Manometer, dessen Zeiger einen zweiten Zeiger mitgenommen hat, der beim Platzen des Stoffes,

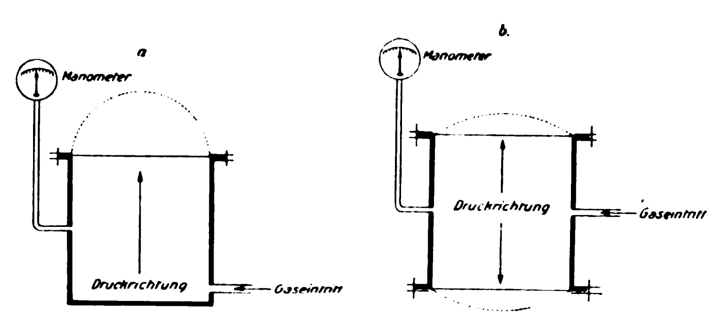


Fig. 31.

also beim Aufhören des Druckes nicht zurückschnellt, liest man den dazu nötigen Druck ab. Diese für Kugelballone ausgezeichnete Methode ist aber für die zylindrischen Hüllen der Lenkballone weniger geeignet. Unter dem Einfluß des bei den Versuchen wirkenden Druckes nimmt der aufgeblasene Ballonstoff die Form einer Kugel an, er befindet sich also unter den gleichen Bedingungen wie bei den Kugelballonen und die Druckkräfte sind ähnlich verteilt wie bei diesen. Diese Verhältnisse stimmen aber nicht mit den bei den Lenkballonen herrschenden überein, bei denen der Druck nicht in dieser gleichmäßigen Weise verteilt ist. Die Kontinentalgesellschaft hat versucht, die beschriebene Einrichtung durch eine andere zu ersetzen, deren Grundflächen aus Metall hergestellt sind, während der Ballonstoff in Gestalt eines Zylinders um die beiden Grundflächen herumgespannt wird (Fig. 31 b). Man hat bei diesem Apparat Versuchsbedingungen, die der Wirklichkeit näher kommen. Aber auch bei dieser Anordnung erleidet das Gewebe eine zu starke Durchbiegung; eigentlich sollte sie einige Millimeter nicht überschreiten, was sich durch Verkleinerung der Fläche erreichen ließe. Im königlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde-West ist ein Zerplatzapparat von Gradenwitz geliefert und ein anderer

für Selbstaufzeichnung von Druck und Wölbhöhe nach einem Entwurf von Martens aufgestellt worden, sie gestatten Zerplatzversuche mit Stoffproben von 0,3, 0,2, 0,1, 0,35, 0,03, 0,02 und 0,01 qm Fläche anzustellen. Von besonderer Bedeutung für die Luftschiffahrt ist die Frage der Gasdurchlässigkeit der gummierten Gewebe. Ueber die Diffusion von Gasen durch Kautschuk liegen zahlreiche Versuche vor. Während zunächst der Kautschuk als undurchlässig galt, zeigte zuerst Graham, daß die Gase imstande sind, durch eine Kautschukmembrane hindurch in einen luftleeren Raum oder in andere Gase mit verschiedenen Geschwindigkeiten hineinzudiffundieren. Setzt man die Diffusionsgeschwindigkeit des Stickstoffs gleich 1, so ergeben sich für die anderen untersuchten Gase folgende Geschwindigkeitskoëffizienten:

Stickstoff	1,000
Kohlenoxyd	1,113
Atmosphärische Luft	1,149
Methein	2,148
Sauerstoff	2,556
Wasserstoff	5,500
Kohlensäure	13,585

Graham machte allerdings zur Erklärung dieser beobachteten Erscheinungen die Annahme, daß der Kautschuk imstande sei, die Gase zu okkludieren. Die Gase sollen sich hierbei gewissermaßen in dem Kautschuk lösen und auf der anderen Seite der Membran in Berührung mit dem Vakuum wieder abgegeben werden. Payen dagegen, der gleichzeitig mit ähnlichen Versuchen beschäftigt war, führte die Diffusion nur auf die poröse Beschaffenheit des Kautschuks zurück. Es zeigte sich auch bei diesen Versuchen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur anstieg. So verhielten sich für atmosphärische Luft die Geschwindigkeiten bei 4^0, 16^0 und 60^0 wie 1:4:12. Umfassende Versuche hat auch von Wroblewski mit vulkanisiertem Kautschuk angestellt, die zu dem Schlusse führten, daß es sich bei den erhaltenen Erscheinungen um rein physikalische Vorgänge handelte. Und zwar zeigte sich, daß das Henry-Daltonsche Absorptionsgesetz für Flüssigkeiten und Gase auch für Kautschuk und Gase gilt. Die Gase behalten demnach auch nach der Absorption alle für den Gaszustand wesentlichen Eigenschaften. Eingehende Versuche mit Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure sind auch von Ditmar ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse deuten mit Sicherheit auf Diffusion der Gase hin. Schließlich sei noch hervorgehoben, daß Aethylen und schwere Kohlenwasserstoffe von Kautschuk besonders stark aufgenommen werden und zwar können bis zu 8,6% des Kautschukgewichtes davon absorbiert werden. Man kann diese Eigenschaft deutlich dadurch zeigen, daß man das an diesen reiche Leuchtgas durch einen Kautschukschlauch diffundieren läßt, es büßt dann sichtbar einen Teil seines Leuchtvermögens ein. Wichtig ist auch die Beobachtung, daß ein Ueberzug einer Asphaltlösung in Teer den Kautschuk undurchdringlich machte. Qualitativ läßt sich die Gasdichte eines Ballonstoffes in der Weise demonstrieren, daß man das Probestück zwischen zwei Flanschen eingeklemmt über eine oben offene Trommel spannt. Man läßt das Versuchsgas unter dem gewünschten Druck in die Trommel eintreten und beobachtet, wo an dem mit Seifenwasser benetzten Stoffe Gasbläschen entweichen. Zur quantitativen Messung der Gasdurchlässigkeit existieren mehrere Apparate. Einer der am meisten verwendeten ist die Wage von Renard, vervollkommnet von Surcouf unter dem Namen Renard-Surcoufsche Wage. Der Apparat besteht aus zwei gewöhnlichen Wagschalen; auf einer befindet sich eine Gasglocke, die in einem Gefäß mit Wasser schwimmt; der obere Teil ist mit einem Stück des zu prüfenden Ballonstoffes abgeschlossen. Man führt das Leuchtgas oder Wasserstoffgas in die Glocke ein, bis die Luft verdrängt ist, schließt hierauf den Eintritts- und Austrittshahn, belastet die Glocke mit Gewichten in dem Maße, wie es die gewünschte Höhe des wirksamen Druckes erfordert. Durch Auflegen von Gewichten auf die andere Wagschale balanciert man nun die Wage so aus, daß die Zunge auf O steht und überläßt das Ganze 24 Stunden der Ruhe. Die Dichtigkeit wird dann nach der Gasausströmung während 24 Stunden gemessen. Wäre der Stoff vollständig gasdicht, so würde die Zunge der Wage auf O stehen bleiben, da es aber kein vollständig gasdichtes Gewebe gibt, so findet ein Gasverlust statt, wodurch das Gleichgewicht gestört wird und die Zunge den O-Punkt verläßt und einige Teilstriche weiter wandert. Nach der Anzahl dieser Teilstriche, welche die Zunge von O-Punkt gewichen ist, drückt man dann den Gasverlust pro 24 Stunden in Teilgraden aus. Renard hat durch Experimente festgestellt, daß bei jedem Teilstrich, welchen die Zunge weiter vom O-Punkt entfernt ist, ungefähr immer ein Verlust von 1 l Gas pro qm Stoff und 24 Stunden Dauer eingetreten ist, so daß man auch das Volumen des Gasverlustes einigermaßen mit diesem Apparat bestimmen kann. Diese besonders in der Praxis zur Bestimmung der Gasdichtigkeit von Ballonstoffen benutzte Wage von Renard Surcouf wird dagegen vom Königlichen Materialprüfungsamt Berlin-Großlichterfelde West nicht benutzt, dieses hat für seinen Betrieb ein durch den Direktor E. Heyn auf chemischer Grundlage aufgebautes Verfahren zur Bestimmung der durch die Ballonhülle diffundierenden Wasserstoffmenge eingeführt. Als Begründung zu diesem Vorgehen wird im Jahresbericht 1911 des Königlichen Materialprüfungsamtes folgendes ausgeführt: „Bei Verhandlungen mit Herstellern von Ballonstoffen ist mit starkem Nachdruck von verschiedenen Seiten der im Grundsatz berechtigte Wunsch ausgesprochen worden, daß die Prüfämter, die Industrie und die Verbraucher überall mit den gleichen Apparaten und nach den gleichen Verfahren arbeiten sollten, damit allenthalben übereinstimmende und vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Man nahm in Anspruch, daß sich die Prüfämter deswegen mit den gleichen Apparaten versehen müßten, die in der Praxis gebräuchlich sind. Namentlich dann, wenn die Prüfverfahren in den praktischen Betrieben bereits durchgebildet und eingeführt seien, sollten die Aemter, die einen solchen Prüfungszweig neu aufnehmen, sich der Neuausbildung von Verfahren enthalten, weil die Industrie und Verbraucher dadurch geschädigt werden könnten. Wenn auch dieser Grundsatz nicht ohne Not außer acht gelassen werden darf, so dürften m. E. die öffentlichen Prüfämter den schließlich doch wohl noch wichtigeren Grundsatz nicht verleugnen, daß es in erster Linie ihre Aufgabe sein muß, durch Ausbildung objektiver Prüfverfahren den Fortschritt zu fördern und den wirtschaftlichen Nutzen ihrer Tätigkeit vor allen Dingen darin zu finden, daß sie die Eigenschaften der von ihnen geprüften Stoffe der Wahrheit entsprechend und so darstellen, daß der Gebrauchswert unparteiisch zum Ausdruck gebracht wird. Weil die soeben ausgesprochenen Grundsätze auch früher schon bestimmend für die Tätigkeit des Amtes waren und es auch für die Zukunft bleiben müssen, so ist es zweckmäßig, den Geschäftsfreunden des Amtes in einem gegenwärtigen Falle Rechenschaft darüber zu geben, welche Umstände es bewogen haben, ein Verfahren anzuwenden, welches die zu prüfenden Stoffe bei oberflächlicher Beurteilung wesentlich ungünstiger erscheinen läßt, als die bisher üblichen Verfahren.

Die Renard-Surcoufsche Wage mißt das Gewicht des durch den zu prüfenden Ballonstoff ausgetretenen Wasserstoffes, verringert um das Gewicht der dafür in das Gasgefäß von außen her eingetretenen Luft. Für die Bewertung eines Ballonstoffes mit Rücksicht auf

Gasdurchlässigkeit und für den Vergleich verschiedener Stoffe nach dieser Richtung hin kommt aber nicht dieser Gewichtsunterschied in Betracht, sondern das Gewicht des ausgetretenen Wasserstoffes (bezw. Leuchtgases). Dieses bedeutet einen Verlust an wertvollem Gas, welcher nach dem Verfahren von Heyn ungekürzt ermittelt wird. Die Renardsche Wage dagegen läßt diesen Verlust um den Betrag der durch den Ballonstoff zurückgetretenen Luft kleiner erscheinen. Es erscheint nicht berechtigt, diese verkleinerte Zahl als Maßstab für die Gasdurchlässigkeit zu wählen, da die zurückgetretene Luft den Auftrieb des im Ballon verbleibenden Gasrestes verschlechtert. Bei der Renardschen kann die in das Gasgefäß zurücktretende Luft noch einen anderen Fehler im Gefolge haben. Die Luft kann unmittelbar unterhalb der zu prüfenden Stoffprobe eine stagnierende Schicht mit geringem Wasserstoffgehalt (also geringem Teildruck des Wasserstoffs) bilden, so daß der Rest der Wasserstofffüllung des Gasgefäßes wegen dieser stagnierenden Gasschicht nicht voll zur Diffusion gelangen kann. Dies ist wiederum eine Fehlerquelle, welche den Gasverlust zu niedrig erscheinen läßt. Während der Diffusion auf der Renardschen Wage liegen sonst physikalisch unbestimmte und während der Versuchsdauer wechselnde physikalische Verhältnisse vor. Dies ist bei dem Verfahren von Heyn vermieden, da bei diesem dafür gesorgt ist, daß zu beiden Seiten der untersuchten Stoffprobe der Teildruck des Wasserstoffes während der ganzen Versuchsdauer unverändert erhalten wird. Fehler, die durch etwaige Undichtheit infolge mangelhafter Abdichtung zwischen Gasgefäß und Stoffscheibe vorkommen können, sind bei dem Verfahren von Heyn vermieden, da vor jedem Versuch die Dichtigkeit der Einspannstelle in einfacher Weise festgestellt werden kann. Bei der Renardschen Wage besteht diese Möglichkeit nicht ohne weiteres. Der durch solche Undichtheiten in der Einspannung bedingte Fehler läßt die Gasdurchlässigkeit zu hoch erscheinen. Bei dem Verfahren nach Heyn können verhältnismäßig kleine Stoffscheiben verwendet werden, die als Abfallteile des Stoffes bei der Zubereitung des Ballons entnommen werden können. Dadurch wird die Möglichkeit gegeben, ohne größere Aufwendung an Probenmaterial zu gleicher Zeit Bestimmungen an verschiedenen aus demselben Stoff ausgeschnittenen Stoffproben auszuführen. Dies ist besonders wichtig, weil dadurch ein Urteil über die Gleichmäßigkeit des Stoffes bezüglich der Gasdurchlässigkeit gewonnen werden kann. Die kleinen von Abfallteilen entnommenen Probescheiben für das Heynsche Verfahren erleichtern auch die spätere Nachprüfung von aus dem gebrauchten Ballon an verschiedenen Stellen entnommenen Stoffproben. Es kommt ja für einen Ballonstoff nicht nur auf den Grad der Gasdichtigkeit im ursprünglichen Zustand an, sondern auch darauf, ob sich diese Gasdichtigkeit während des Gebrauches mehr oder weniger stark ändert. So kann unter Umständen ein Ballonstoff von anfänglich größerer Durchlässigkeit der wertvollere sein gegenüber einem solchen von anfänglich geringerer Durchlässigkeit, wenn die Durchlässigkeit des ersteren im Laufe der Zeit und bei der Verwendung im Ballon weniger schnell zunimmt als bei dem letzteren. Aus den oben angegebenen Gründen muß die Zahl, welche die in 24 Stunden durch 1 qm des Stoffes durchgegangene Menge Wasserstoff in Litern angibt, bei der Renardschen Wage geringer sein als nach dem Heynschen Verfahren. Das ist natürlich bei der Aufstellung und Beurteilung von Lieferbedingungen zu berücksichtigen. Bei Prüfung von Ballonstoffen nach dem Heynschen Verfahren haben sich bis jetzt folgende Zahlen (Liter in 24 Stunden auf 1 qm Stoff) ergeben, wobei Zahlen von über 100 ausgeschieden sind, in der Annahme, daß sie nicht mehr einwandfreien Stoffen entsprechen: 12,2, 14,0, 15,9, 17,1, 17,7, 18,6, 20,2, 20,9, 22,3, 22,4, 23,2, 23,7, 24,5, 25,5, 26,0, 29,4, 47,9. Dies würde als Mittel 22,5 liefern. Die mitgeteilten Zahlen sollen nur einen vorläufigen Anhalt gewähren. Um zu einem Mittelwert zu gelangen, der für Lieferungsbedingungen Verwendung finden könnte, müßte die Zahl der Versuche erheblich vermehrt werden.

Die Einrichtungen zur Prüfung der Ballonstoffe auf Faserart, Festigkeit, Wetterbeständigkeit und Verhalten gegen Sonnenlicht und Feuchtigkeit waren bereits in der Abteilung für papier- und textiltechnische Prüfungen vorhanden. Ballonstoffe können also jetzt nach jeder Richtung geprüft werden. Ein mit den Luftschifferkreisen festgestellter Plan für eine große Untersuchung von Ballonstofftypen wurde in Angriff genommen, so daß es möglich werden wird, die Ergebnisse von vergleichenden Prüfungen dieser Art im kommenden Jahre wesentlich zu fördern. Bei dieser Gelegenheit wird es sich vielleicht auch ermöglichen lassen, die in Aussicht genommenen wissenschaftlichen Untersuchungen über mechanische Eigenschaften von Leichtmetallen, die ja für die Luftschiffahrt von besonderer Bedeutung sind, auszuführen." Die Abteilung 4 für Metallographie erteilt Auskunft über den Apparat von E. Heyn. Man kann die Gasdichte von Ballonstoffen auch auf folgende Weise messen: Ein Kessel ist an seinem oberen Teil durch ein Stück des zu prüfenden Ballonstoffes abgeschlossen, der untere Teil des Kessels ist mit einer geknickten langen Röhre verbunden, die mit Wasser gefüllt ist und an deren Ende man ein Vakuum erzeugt. Die Wassersäule sinkt dadurch und saugt die Luft aus dem Kessel heraus. Man schließt dann die Hähne und stellt nach 24 Stunden den Unterschied der Wasserstandshöhen fest. Wäre der Stoff absolut undurchlässig, so würde keine Veränderung eingetreten sein. Da dies aber nicht der Fall ist, so tritt Luft durch das Gewebe in den Kessel ein, die Wassersäule steigt wieder, und daraus kann man die Menge der durchgelassenen Luft bestimmen. Auch bei der Renardschen Einrichtung kann man dieselbe Erscheinung der Durchbiegung feststellen, wie bei der Prüfungsvorrichtung für Platzen. Man kann sich aber den bei Zylinderballonen herrschenden Verhältnissen dadurch nähern, daß man einen Kessel von 8 cm verwendet, statt einen solchen von 15 cm, so daß man eine geringere Durchbiegung erhält. Man kann überdies noch das Gewebe mit einem Metalldrahtnetz mit großer Maschenweite (8 mm) überdecken, das das Gewebe daran hindert, eine Kugelform anzunehmen, ohne daß dadurch die Gasdurchströmung gehindert würde. In manchen Werkstätten begnügt man sich damit, kleine Ballone aus dem zu prüfenden Ballonstoff herzustellen, sie mit Gas aufzufüllen und die Veränderung des Druckes innerhalb von 24 Stunden festzustellen. Diese Methode ist jedoch ziemlich ungenau. Zu erwähnen wäre schließlich noch die Methode von Henry. Der Apparat von Henry besteht aus zwei gläsernen Trichtern, die an ihrem weiten Ende gut aufeinander geschliffen sind und zwischen welche der zu untersuchende Stoff eingespannt wird. Der untere Trichter ist mit einem Gummischlauch mit einer graduierten Bürette verbunden und saugt auch das Gas an. Mittels eines Wasserreservoirs kann man den Stand des Wassers zum Druck im Trichter so regulieren, daß beim Durchdringen des Gases durch den Stoff sofort eine dem diffundierten Gase äquivalente Menge Wasser in die Bürette läuft. Henry verwendet als Füllflüssigkeit eine Chlorkalziumlösung vom spez. Gewicht 1,36, so daß 1 ccm Niveauunterschied in der Bürette dem Druck von 1 mm Quecksilber entspricht.

(Schluß folgt.)



Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen).

Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch-Berlin. (Fortsetzung.)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Thomas Flewett Craddock und John Thom in London	D. R.-Patent Nr. 51 554 (20. XI. 88.)	Holzpech läßt man in einer eventuell mit Rizinusöl verdickten Lösung von Nitrozellulose in einem Gemisch von gechlorter Essigsäure u. gechlortem Amylalkohol bis zur Herstellung einer plastischen Masse zerlegen, mischt das Ganze gut durch und walzt es dann zu Blättern oder Platten aus, streicht sie auf Gewebe auf oder hüllt damit Drähte ein = Isoliermaterial für elektrische Leitungen.
Georg Eduard Heyl in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 60 162 (6. IV. 96.), brit. Patent Nr. 17 236/1889	Gemisch verschiedener, wasserfreier, verseifter Oele, Harze und Kohlenwasserstoffe = Isoliermasse.
Arno Regner und Camillo Mühlmann in Dresden	D. R.-Patent Nr. 72 595 (21. II. 93.)	Zellonvert wird nach dem Formen an verschiedenen zu härtenden Stellen mit einem glühenden Körper berührt oder dem unmittelbaren Einfluß strahlender Wärme ausgesetzt = Isoliermasse.
Adolf Gentzsch, Julius Goldschmidt und Etienne Ritter von Scanavi in Wien	D. R.-P. Nr. 74 687 (8. II. 93.), amerik. P. Nr. 559 376, schweiz. Pat. Nr. 7168, brit. Patent Nr. 3398/1893 und 11 369/1893	Gemisch von Schellack und Kolophonium o. dgl. wird gegebenenfalls unter Zusatz von Anthrazen, Phenantren oder Birkenteeröl u. Anilinöl im geschlossenen Gefäß auf etwa 400° C erhitzt = Isoliermasse.
Franz Gustav Kleinsteuber in Farnroda (S. W.)	D. R.-Patent Nr. 84 065, brit. Patent Nr. 14 334/1894 und D. R.-Patent Nr. 87 673	Mischen und Eindampfen ätherischer Lösungen von Kopalsorten, Trocknen, Mahlen und Mischen mit vegetabilischen Fasern. Man kann auch die Kopalsorten direkt oder nach scharfer Isolierung mit Alkohol oder Lösungen in Alkohol verwend. = Hartgummiersatz.
August Fredrik Andersson und Erik Wilhelm Kullmann in Stockholm	D. R.-Patent Nr. 85 249 (6. III. 95.)	Zellulose oder Baumwolle o. dgl. werden mit mit Schwefelsäure versetztem fetten Oel (Rizinusöl) unter Beimischung von Schwefel gelöst und zu der teigartig gemachten Masse wird Kautschuk, Guttapercha, Harz oder Paraffin hinzugefügt = Isoliermasse.
Adolph Gentzsch, Julius Goldschmidt und Etienne Ritter von Scanavi in Wien	D. R.-Patent Nr. 87 697 (31. V. 93.), Zusatz zum Patent Nr. 74 687, schweiz. Patent Nr. 18 876	Schellack wird bis zur Abscheidung der wässrigen und öligen Bestandteile destilliert, damit er vulkanisierbar wird, ev. unter Zusatz von Anilinöl, Oelen, Kohlenwasserstoffen, Fetten od. Wachsen = Isoliermasse.
Ch. J. Gnist in London	D. R.-Patent Nr. 92 086 (10. I. 96.) und 111 291 (29. X. 99.), österr. Patent Nr. 2331	In trocknendes Oel wird eventuell nach vorherigem Erwärmen ein gereinigter Faserstoff eingetaucht, aus ihm in der Zentrifuge der größte Teil wieder abgeschleudert, so daß an den dadurch gelockerten Fasern nur ganz kleine Oelteilchen hängen bleiben, worauf man diese mittels hindurchgeführter Luft oxydiert, worauf man denselben Vorgang mehrere Male wiederholt und schließlich die so gewonnene oxydierte Oelmasse samt den Fasern quetscht und verarbeitet = Wasserdichte für Dichtungs- und Isolierzwecke geeignete Masse.

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Martin Alexander Lehfeldt in Breslau	D. R.-Patent Nr. 92 362 (13. X. 95.)	Häute werden mit erhitztem Oel oder Kohlenwasserstoffen behandelt = Isolationsmaterial.
Dr. Albert Lessing in Nürnberg	D. R.-Patent Nr. 98 278 (25. XI. 96.)	Man führt Teer, Asphalt, Pech und ähnliche harzbildende Stoffe in Lösung über und scheidet aus dieser mechanisch zunächst die in dieser suspendierten, unlöslichen und gut leitenden Bestandteile ab, worauf man durch Abdestillieren des Lösungsmittels die löslichen und isolierend wirkenden Bestandteile für sich erhält = elektrisch isolierender Körper.
William Painter in Baltimore	D. R.-Patent Nr. 102 369 (22. II. 98.)	Gluten wird mit fein pulverisierten Füllmitteln wie Kork o. dgl. vermischt und vor oder nach dem vollständigen Durchkneten erhitzt = Hartgummiersatz.
Karl Jung, Adolf Brecher u. Adolf Kittel in Wien	D. R.-Patent Nr. 106 446 (6. XII. 98.), amerik Patent Nr. 662 444, brit. Patent Nr. 5755/1900	Gemisch von Kasein mit in Alkohol bezw. Terpentinöl gelösten Harzen (Mastix, Sandarac, Bernstein) = Isoliermasse.
Burchard Moritz in Boristenow (Rupe).	D. R.-Patent Nr. 109737 (17. XII. 98.)	Keratinhaltige Stoffe werden in alkalischen Laugen gelöst, mit Füllkörpern (Kasein) gemischt, mit Säuren gefällt und der Niederschlag gepreßt und getrocknet = Plastische Masse.
Franz Gustav Kleinsteuber in Berlin-Pankow	D. R.-Patent Nr. 114 029 (8. VIII. 99.)	Harzlösung wird mit chinesischem Holzöl versetzt = Isoliermasse.
W. Reissig in München	D. R.-Patent Nr. 131 992 (9. VI. 1900)	Palmitinsaure Tonerde allein oder gemischt mit anderen Stoffen = Isolierstoff.
Dr. Fritz Basenau in Amsterdam	D. R.-Patent Nr. 139845 (20. III. 02.)	Durch Erhitzen unter Luftabschluß von flüchtigen, übelriechenden, insbesondere schwefelhaltigen Verbindungen gereinigten Asphalt mischt man bei einer oberhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur innig mit Petroleum unter Zusatz von Tonerdeazetatlösung, sowie von Alkali und Harz = Isoliermasse für elektrische und andere Zwecke.
Heinrich Thiemann in Stolp in Pommern	D. R.-Patent Nr. 160094 (1. II. 03.) und Nr. 162645 (26. VI. 04.)	Man setzt α- und β-Harz (aus Bernsteinabfällen gewonnen) anderen Harzen (Kopalharz) ev. unter Zufügung von Bernsteinsäure zu = Bernsteinersatz.
V. Holczabek in Reichenbach i. Schl.	D. R.-Patent Nr. 165342 (20. II. 04.)	Faserhaltige Samenkapseln der Baumwolle werden mit Bindemitteln (Ton, Kleister usw.) zu einem Brei verrührt = Isoliermasse für Dampfrohre. Eventuell wird die Masse mit anderen Isolierstoffen, wie Kieselgur, Asbest, Teer oder Asphalt gemischt.
Pierre Lacollonge in Lyon	D. R.-Patent Nr. 168048 (24. II. 04.)	Erhitzen einer Mischung von Stearinteer mit Ceresin od. Ozokerit ev. unter Zusatz von Füllmitteln und Pikrinsäure = Hartgummiersatz.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Jean Fuchs in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 175448 (10. VIII. 05.)	Man läßt Azetylen auf Kupfer, Nickel oder deren Oxyde unter Druck in der Wärme einwirken = Isoliermittel.
Joseph Ross Hunter in Philadelphia	D. R.-Patent Nr. 179833 (7. II. 05.), amerik. Patente Nr. 781880, 781881 u. 781882	Entfettete und entkalkte Knochen- oder Osseinfasern werden verwebt, verfilzt oder zusammengepreßt = Isolierstoffe.
E. Meyer-Zimmerli in Zürich	D. R.-Patent Nr. 188546 (10. X. 05.), österr. Patent Nr. 30367, schweiz. Patent Nr. 40535	Mischung von erhitzt. Wachs, vegetabilischen, animalischen oder mineralischen Ursprungs mit auf gleiche Temperatur gebrachtem chinesischen oder japanischen Holzöl o. dgl. = Isoliermasse.
Eborit-Gesellschaft m. b. H. in Berlin	D. R.-Patent Nr. 191125 (16. XII. 02.)	Von Milchzucker befreites Kasein wird mit Säure gefällt, mit Formaldehyd gehärtet und mit Füllstoffen gemischt = Hartgummiersatz.
Firma S. Diesser, Chem. Laboratorium u. Versuchsstation für Handel und Industrie in Zürich	D. R.-Patent Nr. 191552 (27. X. 05.)	Horn oder hornhaltige Stoffe werden mit Fett- oder Harzsäuren oder solche enthaltenden Stoffen auf 300° längere Zeit erhitzt = Isolierlack.
Joseph Ross Hunter in Philadelphia	D. R.-Patent Nr. 197257 (7. 2. 05.)	Entfettete und entkalkte Knochen werden gewaschen, in einer Schlagmaschine zerstoßen und in einer Raffiniermaschine zu Fasern zerteilt = Isolierstoff.
F. Klostermann & Co. in Berlin	D. R.-Patent Nr. 206794 (15. III. 07.)	Fettgares Leder wird vor seiner Endgerbung mit einem Gemisch von Kolophonium, Schellack und verschiedenen Oelen bei höherer Temperatur versetzt, gewalkt, getrocknet, paraffiniert = Leder zum Isolieren elektrischer Leitungen.
Alfred Vogelgesang in Neckargerach, Baden	D. R.-Patent Nr. 217026, franz. Patent Nr. 365622 und Zusatz Nr. 7064, schweiz. Patente Nr. 36448 und 39097	Gegenstände werden in geschmolzenes oder gelöstes Stearinpech eingetaucht und auf 150—400° erhitzt = isolierender Ueberzug
Kurt Heinrichsdorff in Berlin und Rudolf Zimpel in Groß-Lichterfelde-Ost	D. R.-Patent Nr. 219305 (12. IV. 07.)	Harz, Wachs und Füllmittel werden mit Holzpech gemischt = Hartgummiersatz.
S. Diesser, Chem. Labor. u. Versuchsstation für Handel und Industrie in Zürich-Wolleshofen	D. R.-Patent Nr. 223071 (25. IV. 08.)	Fett- oder Harzsäuren werden mit Zellulose, Hydrooxyzellulose oder Stärke auf 250—300° C erhitzt und ev. vulkanisiert = Isoliermasse (Lack).
Anna Spiller in Wien	D. R.-Patent Nr. 247734 (22. VI. 11.)	Kopale werden 2—3 Stundeu in offenen Gefäßen in Wasser gekocht, dann in kleine Stücke zerteilt, mit Schwefelkohlenstoff getränkt und gepreßt = Bernsteinersatz.
J. Bahret in Stuttgart	D. R.-Patent Nr. 257065 (16. II. 11.)	Kopal wird mit Azeton auf Brei verarbeitet, Farbstoffe werden beigemischt, es wird dann erhitzt bis zum Schmelzen des Kopals, gegossen und unter Druck erhalten gelassen = bernsteinähnliche Masse.
Chester H. Poud in Cleveland (Ohio)	Amerik. Patent Nr. 122962	Gemisch von Teer und Sägespänen = Isoliermasse.
Thomas L. Reed u. Eugene F. Philips in Providence	Amerik. Patent Nr. 144794	Gemisch von Kanadabalsam, Paraffin und Wachs = Isolierstoff.
William W. Jacques in Baltimore	Amerik. Patent Nr. 227168 u. 231583	Gemisch von Wachs und Venetianier-Terpentin und ev. Kautschuk = Isolierstoff.
A. A. Knudson u. F. L. Kane in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 230878	Gemisch von Asphalt, Paraffinöl, Petroleumrückstand und Stearinpech = Isoliermasse.
Edward J. de Smedt in Washington	Amerik. Patent Nr. 236995, 237662 und 239466	Oxydierte Kohlenwasserstoffe = Isoliermasse.
F. Borel in Cortaillord (Schweiz)	Amerik. Patent Nr. 258549	Verfestigtes Leinöl und ev. Harz (Kolophonium) = Isoliermasse.
R. S. Waring in Pittsburg und J. B. Hyde in Newyork	Amerik. Patent Nr. 10350 (267045)	Mehrere Destillationsprodukte der Wiederdestillation der Petroleumrückstände werden als Isoliermassen verwendet.
S. F. Shelbourne in Newyork	Amerik. Patent Nr. 275422	Gemisch von Harz oder Petrapitta mit Paraffin = Isoliermasse.
D. B. Turner in Chicago	Amerik. Patent Nr. 283044	Gemisch von Ricinusöl oder dgl. mit Nubianpech oder Nubiangummi = Isoliermasse.
R. S. Waring in Pittsburg	Amerik. Patent Nr. 284098	Asphalt oder andere Kohlenwasserstoffe werden durch Erhitzen vom Wasser befreit = Isoliermasse.
Fr. Moore in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 284970	Gemisch von Guttapercha, Teer und Kolloidium = Isoliermasse.
J. B. Hyde in Newyork	Amerik. Patent Nr. 290057	Mineralöl und bituminöser Stoff werden geschmolzen = Isoliermasse.
J. B. Hyde in Newyork	Amerik. Patent Nr. 290058	Bituminöser oder harziger Stoff, ein flüssiger Kohlenwasserstoff, trockene Torffaser und vegetalische Fasern werden in der Hitze vermengt = Isoliermasse.
P. H. van der Weyde in Newyork	Amerik. Patent Nr. 292770	Gemisch von fasrigem Material und Elaterit oder Mineralwachs = Isoliermasse.
J. Fotrell in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 294457	Gemisch von Metallseife, Benzin, Leinöl und Firnis = Isoliermasse.
A. Muirhead in Norwood (Engl.)	Amerik. Patent Nr. 310957	Gemisch von Paraffinwachs oder dgl. und Guttapercha = Isoliermasse.
H. Kellogg in New Haven (Conn.)	Amerik. Patent Nr. 315633	Gemisch von Kautschuköl, Asphalt und ev. Asbest = Isoliermasse.
J. L. Clark in Westminster Chambers (Engl.)	Amerik. Patent Nr. 318233, brit. Patent Nr. 5845/1883	Gemisch von oxydiertem Oel, Asphalt, Pech oder Bitumen = Isoliermasse.
P. Matherson in Clendisville N. J.	Amerik. Patent Nr. 326132	Eine Balatalösung wird zum Ueberziehen von Drähten verwendet und das flüchtige Lösungsmittel verdampft.
H. C. Spalding in Boston	Amerik. Patent Nr. 327462	Gemisch von gekochtem Leinöl und rohem Terpentin = Isolierflüssigkeit.
J. Rigney in Brooklyn und J. Wolff in Hoboken N. J.	Amerik. Patent Nr. 336018	Balata im Gemisch mit einem Klebstoff = Isoliermasse.



Erfinder, bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
St. M. Allen in Duxbury	Amerik. Patent Nr. 337472	Gemisch von Asphalt, Harz oder dgl., einem nicht flüchtigen Oel und vegetabilischen oder animalischen Fasern = Isoliermasse.
J. W. Hoard u. F. R. Hoard in Providun R. J.	Amerik. Patent Nr. 342694	Oxydiertertes Leinöl oder dgl. = Isoliermittel.
D. Brooks in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 352852	Gemisch aus Harz und Harzöl = Isoliermasse.
S. H. Gilson in Salt Lake (Utah)	Amerik. Patent Nr. 362076	Gemisch von Gilsonit, Oel, Fett und ev. Kautschuk = Isoliermasse.
J. Tatham in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 366898	Gemisch von Harz und Baumwollsamenöl = Isoliermasse.
A. Knudson in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 425915, brit. Patent Nr. 5730/1890	Gemisch von Phenol und Shellack = Isoliermasse.
Ph. A. Edison in Leewellyn Park, N. J.	Amerik. Patent Nr. 438309	Balata wird mit Chlor behandelt = Isoliermasse.
E. Falaig in London	Amerik. Patent Nr. 460056	Holzbrei wird mit Manilahanf oder dgl. und Seifenlösung gemischt = Isoliermasse.
G. A. Cannot in London	Amerik. Patent Nr. 515192, brit. Patent Nr. 14791/1891	Gemisch von Bitumen, Torffasern, Spermaceti und Teer = Isoliermasse.
A. Gentzsch in Wien	Amerik. Patent Nr. 517452, brit. Patent Nr. 16851/1893	Der Extrakt fossiler Harze (Ozokerit) wird mit Asphalt und Amber gemischt = Isoliermasse.
A. N. Ford in London	Amerik. Patent Nr. 530517	Faserstoffe werden mit einem trocknenden Oel behandelt = Isolierstoff.
P. A. Hansen in Kopenhagen	Amerik. Patent Nr. 610626, brit. Patent Nr. 14272/1897	Gemisch von Kasein, Kautschuk, Asphalt und Füllmittel = Isoliermasse.
F. Lamplough in London	Amerik. Patent Nr. 618692, brit. Patent Nr. 25240/1897	Vegetabilsche Fasern werden mit einem oxydablen Harz und einem nicht oxydablen Oel imprägniert, erhitzt und oxydiert = Isoliermasse.
B. Ford in Johnstown	Amerik. Patent Nr. 621807	Asphalt und Oel werden gemischt = Isolierflüssigkeit.
A. Smith in London	Amerik. Patent Nr. 643012	Man mischt Paraldehyd, Methylalkohol, Phenol, Salzsäure (Gas) und Paraffin = Isoliermasse.
W. J. Cordner in London	Amerik. Patent Nr. 654951 und 654952, brit. Patent Nr. 13846/1899	Rheafaser wird in eine Schweerkohlenwasserstoffzellulose übergeführt und diese mit Oel, Harz, Gummi oder dgl. gemischt = Isoliermasse.
Charles P. Steinmetz in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 669358, brit. Patent Nr. 21293/1900	Lösung von Zellulose in Kupferoxydammonlösung = Flüssigkeit für isolierende Ueberzüge.
Otto Horstmann in Köln a. Rh.	Amerik. Patent Nr. 674969	Gemisch von Asphalt und Paraffinöl = Kälteisolationsmaterial.
Julius de Long in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 687131	Kuhhaare und Zellulose dienen zur Herstellung von Isolierstoff.
W. S. Clark und George H. Rupley	Amerik. Patent Nr. 687517 und 752592	Amylazetat enthaltende Pyroxylinlösung = Flüssigkeit für isolierende Ueberzüge.
E. Thomson in Swampscott und J. G. Callan in Lynn (Mass.)	Amerik. Patent Nr. 695127 und Nr. 11997, brit Patent Nr. 2264/1902	Zelluloseazetat — Isoliermittel.
A. Gentzsch in Wien	Amerik. Patent Nr. 699383	Gemisch von Kautschuk und einem vegetabilischen Wachs = Isoliermasse.
F. Graning in Plumstead (Engl.)	Amerik. Patent Nr. 701713, brit. Patent Nr. 8575/1900	Kopalharz wird mit geschmolzenem Anthrazen gemischt = Isoliermasse.
J. Basenau und A. Cohen in Amsterdam	Amerik. Patent Nr. 733797	Asphalt wird mit Petroleum und Tonerdeazetat, Alkali und Harz gemischt und erhitzt = Isoliermasse.
L. M. Randolph in Newark N. J.	Amerik. Patent Nr. 749224	Firnisrückstände werden erhitzt = Isolierstoff.
J. C. Lee in Brookline (Mass.)	Amerik. Patent Nr. 767900	Zelluloidlösung = Isoliermittel.
J. G. Callan in Lynn (Mass.)	Amerik Patent Nr. 792001	Kollodium als Isoliermittel.
S. G. Penney in Allegheny	Amerik. Patent Nr. 835113	Gemisch von Maltha, Hyeritund Tetrachlorkohlenstoff = Isoliermasse.
A. D. Whipple in Chicago	Amerik. Patent Nr. 855081	Kollodiumlösung zum Ueberziehen von Isolierkörpern.
J. A. Dubbs in Pittsburg	Amerik. Patent Nr. 862454	Asphaltlösung als Isolierlack.
J. W. Frank in Newyork	Amerik. Patent Nr. 895738, brit. Patent Nr. 16885/1908, franz. Patent Nr. 393217	Gemisch aus Rizinusöl, einem fossilen Gummi und einem Coniferenharz = Isoliermasse.
G. H. Rupley in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 904808	Gewebe wird imprägniert mit Pech, Leinöl und Kohlenwasserstoffruß = Isolierstoff.
W. R. Whitney in Schenectady	Amerik Patent Nr. 923228	Kolloidale Kopalharzlösung = Isoliermittel.
W. A. Phillips und F. Hutchins in London	Amerik. Patent Nr. 941810, franz. Patent Nr. 390846, brit. Patent Nr. 13943/1907	Glisonit und Rizinusöl werden gemischt erhitzt, Luft durchgeblasen und mit einem Kohlenwasserstoff gemischt = Isoliermittel.
C. Mijnssen in Wilmersdorf-Berlin	Amerik. Patent Nr. 1005454	Zwei durch ein Bindemittel zusammengehaltene Lagen von Azetylzellulose = Isolierstoff.
W. Perkins in Fitzroy Square und G. G. Tandy	Brit. Patent Nr. 535/1868	Gummi, Guttapercha oder Balata werden mit Anthrazen und Naphtalin gemischt = Isoliermasse.
E. W. Beckingsale in Newport	Brit. Patent Nr. 555/1877	Papier oder Papierbrei als Isolierstoff.
W. R. Lake in London	Brit. Patent Nr. 36/1878 und 8786/1885	Vegetabilisches Oel wird gemischt mit Teer oder Schwefel oder Metallsulfiden (Antimonsulfid) = Isoliermasse.
A. R. Leask u. E. Torrini in London	Brit Patent Nr. 2924/1883	Gemisch von Zucker, Mehl (Maismehl), Stärke, Eiweiß = Isoliermasse.
Gray in Worcestershire	Brit. Patent Nr. 9958/1890 und 9565/1894	Gemisch von Schellack und Baumwolle = Isoliermasse.
A. N. Ford in Regents Park (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 11130/1890	Fasern werden mit Leinöl behandelt, oxydiert und mit Guttapercha oder Kautschuk gemischt = Isoliermasse.

(Fortsetzung folgt.)



Referate.

Verwendungsmöglichkeiten der Kunstseide in der Seidenstoff- und Samtindustrie. (L. B. in Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie vom 16. IX. 1913, Seite 367/8). Nach langen Versuchen sind neuerdings hervorragende Verbesserungen beim Spinnen der Kunstseide gelungen. Nachdem die anfängliche Ungleichmäßigkeit des Fadens, der bald dünn, bald dick wurde und daher für glatte Bindungen ungeeignet war, Abänderung erfuhr und ein regelmäßiger, glatter Faden geliefert wurde, stellte sich eine neue Schwierigkeit ein. Der Faden ließ sich vom Strang nur schlecht auf Rollen aufwinden. Erst nach längerem Suchen gelang es, die Ursache aufzufinden. Die Haspelung der Stränge des künstlichen Produktes war nicht egal genug und nach unrichtigen Prinzipien gemacht. Da die Kunstseidespinner von der notwendigen Gleichmäßigkeit der Haspellänge für Textilzwecke, besonders Seidenstoffe, nicht orientiert waren, lief der Haspel in demselben Strang bald kürzer, bald länger. Außerdem waren die einzelnen Strängchen viel zu dick und so ergab sich der große Uebelstand, daß der Kunstseidenstrang sich durcheinanderzog und statt vom Anfang an bis zum Ende ziemlich glatt auf die Rollen zu laufen, zu einem Durcheinander wurde. Nach Beseitigung dieses Uebelstandes war die Kunstseide als Schuß für eine Reihe Artikel in der Seidenindustrie zu brauchen. Dagegen standen ihrer Verwendung als Kette noch viele Uebelstände entgegen; nur Gewebe mit groben Bindungen ließen sich daraus herstellen, feinere Arten waren unmöglich. Die Schuld lag daran, daß der Faden zu lose war und sich im Webgeschirr (Kamm und Riet) abarbeitete, also dem Weben nun nicht standhielt. Jedoch auch diese Schwierigkeit kann als überwunden gelten. Auf zweierlei Art hat man versucht, dem Faden größere Festigkeit zu geben. Bei der ersten Art lehnte man sich an die Schappespinnerei an; auch bei der Schappe ist der „single" zum Verarbeiten der Kette zu lose, daher nimmt man die gezwirnte Schappe. Gezwirnte Kunstseide ist für die Kette gut zu verweben. Bei der zweiten Art handelt es sich um eine Glättung des einzelnen, ungezwirnten Fadens, eine Art Appretur. Diese Art hat den Vorzug der größeren Billigkeit. Der Zwirnlohn kommt in Wegfall und der Faden kann als ziemlich festes Gespinst verwebt werden. Die Kunstseide als Kette zu verwenden, ist jetzt geglückt. Durch ein Blatt von ungefähr 22 Stäben pro Zentimeter wurden kurzbändige Muster gewebt und zwar ohne Fadenbrüche und ohne abgeschabte Stellen an den Kettenfäden; sogar Versuche in glattem Taffet sind gelungen. Für die Verwendungsmöglichkeit der Kunstseide eröffnet sich so ein weiter Ausblick in Anbetracht, daß dies die ersten Stoffe sind, die ganz aus Kunstseide bestehen. Für Krawattenstoffe z. B. kann man jetzt Gewebe in Ganzseide, wie Serge, Armure usw. aus Kunstseidenkette mit Einschlag aus dem künstlichen Produkt mit ganz ähnlichem Griff und mehr Glanz herstellen als vordem in Halbseide mit baumwollener Kette. Auch Gewebe für die Putzbranche sind jetzt ganz aus Kunstseide mit Erfolg auf den Markt gekommen, hierfür eignen sich besonders gröbere Sergebindungen. Für die Färberei ist anzuraten, dem Färber die Kunstseidefabrik zu nennen, wenn man die Seide in die Färberei gibt. Das geschieht mitunter nicht, weil der Seidenstofffabrikant erst nach langen Versuchen das für seine Zwecke am besten passende Material gefunden hat. Bei der heute sehr großen Zahl von Kunstseidefabriken ist es nicht leicht, das Richtige zu treffen, weil fast jedes Produkt andere Eigenschaften zeigt. So ist z. B. Kunstseide, die für Posamenten- oder Besatzartikel geeignet sein mag, für Seidenstoffe nicht zu brauchen. Barmer Besatzartikel beanspruchen lange nicht die Egalität des Fadens, wie ein seidener Stoff, ebensowenig beanspruchen Möbelstoffe solche Vorsicht beim Einkaufen des Rohmaterials. Vielfach ist die Ansicht verbreitet, daß mit Kunstseide tramierte Stoffe beim Weben stark eingehen, also schmäler werden. Dies ist nur der Fall, wenn den Kanten nicht die nötige Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Es ist natürlich, daß bei grobem Schußmatesial, welches Kunstseide immer bleibt, sich die Kanten vorarbeiten. Hier muß die peinlichste Sorgfalt angewendet werden, um ein tadelloses Stück Ware zu erzielen. Eine weitere wichtige Frage ist, ob der Kunstseidefaden in bezug auf Volumen im fertigen Gewebe dasselbe leistet wie echte Seide, d. h. bei gleichem Titer denselben Raum einnimmt Hier muß bemerkt werden, daß bei gleichem Titer die Naturseide mehr Volumen, also Umfang des Fadens liefert. Man kann darauf rechnen, daß Kunstseide etwa 10% weniger Volumen liefert als echte Seide. Bezüglich des Titers hat sich herausgestellt, daß man statt 40 Deniers echter Seide 46 Deniers Kunstseide nehmen muß, um die gleiche Wirkung zu erzielen. Man hat also bei Kunstseide etwa 15% zuzusetzen. Diese Angaben beziehen sich auf unbeschwerte echte Seide. Nimmt man beschwerte echte Seide, so gestaltet sich bei Einschlag für Krawattenstoffe die Sache etwa wie folgt: Man nimmt bei den erwähnten Stoffen gewöhnlich Canton Trame 34/36 Deniers, sagen wir im Durchschnitt 35 Deniers, zweifach eingeschlagen = 70 Deniers; dazu kommt eine Beschwerung von 60%, was etwa einem Titer von 35 Deniers gleichkommt. Wir haben also 70+35 Deniers in echter Seide, müssen also in Kunstseide, die unbeschwert bleibt, einen Titer von 105 Deniers nehmen. In der Tat wird die genannte Stärke, wenigstens in der Krawattenstoff-Fabrikation am meisten für den Einschlag gebraucht. Wieviel bei der Verwendung des künstlichen Produktes gespart wird, hängt in erster Linie von dem Produkt ab, das hergestellt werden soll. Ist z. B. Japantrame durch Kunstseide zu ersetzen, so wird der Preisunterschied in der Ware weit größer sein als bei Cantontrame, denn Japantrame ist immer das Kilo 6 Mk. höher im Preis als Cantontrame. Man kann rechnen, daß man bei 25 Schuß auf den Zentimeter bei 50 Zentimeter Breite der Ware 15 bis 17 Pfg pro Meter spart bei einem Stoffe, welcher vielleicht das Meter 2,50 M Verkaufswert hat. Uebrigens ist es schwierig, die Beschwerung in Deniers umzusetzen, denn jede Seidensorte zeigt bei der Beschwerung andere Eigenschaften. So beschwert sich z. B. Japanseide am besten. Will man sie durch Kunstseide ersetzen, so muß man bei der letzteren einen gröberen Titer nehmen, als wenn man Cantontrame ersetzen will, letztere erschwert sich am schlechtesten. Noch vor ein paar Jahren hätte niemand geglaubt, daß man das künstliche Produkt je so weit bringen würde, daß es als Flor für Plüsch und Sammete dienen kann. Die Sprödigkeit des Materials war vor kurzer Zeit noch so stark, daß alle Versuche als Flor für Sammet fehlschlugen. Wohl wurde Kunstseide schon seit längerer Zeit als Stickschuß verwendet bei gemusterten Sammeten, besonders für Sammetwesten. Der letzte entscheidende Schritt geschah aber vor etwa 1¼ Jahren, als man zuerst gelungene Versuche mit Kunstseide als Flor herausbrachte. Auch bei der Plüschfabrikation ist in erster Linie die Herkunft des Materials maßgebend. Von den etwa 60 Kunstseidefabriken sind nur wenige, die wirklich brauchbares Material für Seidenstoffe und Sammete liefern. Auf den Preis soll man dabei nicht sehen, selbst 2 Mk. Unterschied pro Kilogramm werden leicht durch die größere Leistungsfähigkeit herausgeholt. Ist das richtige Material herausgefunden, so macht die Färberei noch Schwierigkeiten. Der Färber, der gut Kunstseide für Stoffe färbt, braucht noch lange nicht in Sammet beschlagen zu sein. Von der tadellosen Färbung hängt bei Sammet noch viel mehr ab als bei Stoff, weil Sammet später in der Appretur immer eine Nachbehandlung erfordert, während dies bei Stoff nicht nötig ist. Es ist hier dem Irrtum entgegenzutreten, daß nur geringe Qualitäten in Plüsch mit kunstseidenem Flor hergestellt werden könnten. Bei geeignetem Material und solider Färbung kann man auch bessere Qualitäten mit dicht eingestelltem Flor ganz gut machen. Selbst die sehr diffizilen Beige- und Modefarben gelingen jetzt. Endlich sei hervorgehoben, daß man auch bei Sammet mit der Kunstseide nicht zu weit gehen darf. Hauptsächlich Artikel für den Hutputz eignen sich für die Fabrikation, minder Sammete aus Kunstseide für Besatzartikel, zu welchem Sammete aus Kunstseide zu benutzen nach den bisherigen Beobachtungen nicht ratsam erscheint; dem Kunstprodukt sind eben Grenzen gezogen, die ohne Gefährdung des Fabrikationsbetriebes nicht überschritten werden dürfen. S.

W. Schmitz: Der sogenannte „unlösliche" Bestandteil des Kautschuks und seine Isolierung (Gummizeitg. 27, S. 1085—1087, 1131—1133, 1913).

Im Anschluß an die Arbeit von Beadle und Stevens (Kolloid-Zeitschr. XI 61, 1912) schildert der Verfasser zunächst die Geschichte der Forschung, die sich mit dem sogenannten „unlöslichen" Anteilen des Kautschuks beschäftigt. Sodann bespricht er eingehend die Arbeiten von Spence über den gleichen Gegenstand. Nach der vom Verfasser (Gummizeitg. 26 S. 2079, 1912) angegebenen Trennungsmethode der „unlöslichen Anteile" vom Kautschukkohlenwasserstoff mittels Pentalin, gelang es W. Schmitz, das Protein ohne jede Kautschukbeimengung zu isolieren. Er konnte feststellen, daß der Stickstoffgehalt desselben, im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen (5,4—7 pCt.), tatsächlich 13,8—16 pCt. beträgt und daß also wahrscheinlich gar kein Grund vorliegt, den Proteinen des Parakautschuks eine solche komplizierte Theorie wie bisher üblich unterzulegen. Das von allem Kautschukkohlenwasserstoff befreite Protein stellt im getrockneten Zustand ein amorphes, dunkelbraun gefärbtes Pulver dar, das auch beim erneuten Benetzen mit Chloroform weder schwillt, noch andere dem Kautschuk zugehörige Reaktionen aufweist. Der Körper löst sich beim schwachen Erwärmen in 5prozentiger NaOH mit brauner bis dunkelbrauner Farbe fast ohne Rückstand und fällt beim Ansäuern braun amorph aus, während die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wieder farblos und wasserklar wird. Im weiteren bespricht sodann der Verfasser die Bedeutung der „unlöslichen Anteile" für die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks.

Beitrag über die Ursache des Klebrigwerdens und Nachdunkelns von Rohkautschuk (Gummizeitg. 27, S. 1220. 1913).

Es kommen Parasorten in den Handel, die die Aufmachung von hard fine Para besitzen, auch geräuchert sind, nur mehr Wasser enthalten und sehr weich sind. Schneidet man solche Stücke durch, so kann man starksaure Reaktion feststellen. Bringt man solchen Kautschuk in heißes Wasser, so wird er fast schmierig, und das Wasser wird sauer. Wird dieser Kautschuk dann gründlich gewaschen und sorgfältig getrocknet, so bleibt er normal. Wird aber ein Teil nicht sorgfältig gewaschen, so wird er weich und klebrig. Daraus läßt sich wohl der Schluß ziehen, daß bei sorgfältig gewaschenem Kautschuk die letzten geringen Säuremengen durch die im Wasser befindlichen Karbonate neutralisiert werden, während im entgegengesetzten Falle freie Säure im Rohkautschuk verbleibt, bei der Trocknung sich konzentriert und so den Rohkautschuk ungünstig beeinflußt. Aus diesem Grunde ist die Beschaffenheit des Wassers nicht gleichgültig. Oft kommt auch Kautschuk in Fellen in den

Handel, der nicht trocken ist. Nach Versuchen des Verfassers gibt es aber keinen Rohkautschuk, der frei von Mikroorganismen ist. Rohkautschuk ist bis zum letzten Stück mit Mikroorganismen durchsetzt, die gegen Hitze, Kälte und Chemikalien sehr widerstandsfähig sind und unter geeigneten Verhältnissen imstande sind, Rohkautschuk völlig abzubauen. Da nun im Rohkautschuk Farbbildner und säurebildende Bakterien vorkommen, Wasser aber zur Lebensfähigkeit erforderlich ist, so ergibt sich die Wichtigkeit des Trocknens für Rohkautschuk von selbst. Wenn nun Kautschuk die Fabrik feucht erreicht. so sind bei der jetzigen Arbeitsweise für helle Kautschuke: Waschen und Trocknen in Fellen, die denkbar besten Bedingungen für die Mikroorganismen durch Wärme, Luft, Wasser und eine große Oberfläche geboten.

Heinrich Loewen: Ueber die Löslichkeit von Schwefel in Kautschuk (Gummizeitg. **27** S. 1301—1302, 1913).

Der Verfasser stellte mikroskopische Untersuchungen zur Klärung dieser Frage an. Er benutzte eie Zeißsches Mikroskop und fand Objektiv „D" und Okular „4" völlig ausreichend. Sehr vorteilhaft erwies sich die Dunkelfeldbeleuchtung mittels des Paraboloïdkondensors. Die Vulkanisationsversuche wurden zwischen Deckglas und Objektträger vorgenommen. Die Präparate wurden folgendermaßen angefertigt: Man bringt ein kleines Körnchen Kautschuk-Schwefelmischung auf den Objektträger, deckt ein Deckglas darauf und preßt dieses bei mäßiger Wärme, etwa 80°, fest auf, so daß der Kautschuk zu einem ganz flachen Tropfen gedrückt wird. Dann erhitzt man, unter Anwendung von mechanischem Druck oder frei, das ganze Präparat in einem gewöhnlichen Laboratoriums-Trockenschrank auf die gewünschte Temperatur, meist 130—140°. Läßt man die Wärme nur kurz einwirken und bringt das Präparat unter das Mikroskop, so sieht man, daß der Schwefel geschmolzen ist und das Präparat in größeren und kleineren Tröpfchen oder Bläschen erfüllt. Setzt man das Erwärmen länger fort, etwa 20—30 Minuten, so erscheint das Präparat beim Herausnehmen aus dem Ofen klar. Läßt man es erkalten, so bemerkt man mit bloßem Auge alsbald eine Trübung. Betrachtet man das Objekt noch warm unter dem Mikroskop, so erscheint es noch völlig klar, beim Abkühlen aber treten mehr oder weniger zahlreiche größere und kleinere Tröpfchen von unterkühltem Schwefel auf. Als solcher erweisen sie sich unzweifelhaft bei der fast stets nach einiger Zeit von selbst einsetzenden Kristallisation. Die Erscheinung zwingt zu der Annahme, daß Schwefel in der Hitze im Kautschuk wesentlich leichter löslich ist als bei niederer Temperatur. Der Verfasser unternahm nun Versuche, um festzustellen, daß der Schwefel im Kautschuk wirklich molekular, nicht kolloïdal gelöst ist und kam zu der Ueberzeugung, daß es sich um echte Lösungen handelt. Dies widerspricht aber der wiederholt geäußerten Ansicht, daß beim Vulkanisationsprozeß wenigstens im Anfangsstadium Absorptionserscheinungen eine Rolle spielen, da in echter Lösung Oberflächen und somit Oberflächen-Reaktionen nicht denkbar sind, falls man nicht Absorption an der „Oberfläche der Moleküle" annehmen würde, welcher Gedanke zur Verwirrung aller Vorstellungen über Lösung und chemische Reaktion führen würde.

E. Stern: Vulkanisation des Kautschuks und Strahlungsenergie (Gummizeitg. **27** S. 1340, 1913).

G. Bernstein hatte in einer Veröffentlichung (Kolloidzeitschr. XII, S. 193, 1913) festgestellt, daß einesteils Kautschuk unter der Einwirkung ultravioletter Strahlen depolymerisiert wird und daß andererseits unter der gleichen Wirkung Vulkanisation, d. h. die Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefel eintritt. Ultraviolette Strahlen müssen aber unbedingt in das chemisch zu beeinflussende System eindringen, damit die gewünschte Reaktion in allen Teilen des Systems gleichmäßig eintritt. Ist das System getrübt oder fest, so bleibt die Wirkung dieser Strahlengattung auf die äußerste Oberfläche beschränkt, da letztere schon die wirksame Strahlung so gut wie vollständig absorbiert. In dem von Bernstein beobachteten Falle kann es sich nach Ansicht des Verfassers, soweit nicht Erwärmung in Betracht kommt, nur um eine Vulkanisation an der äußersten Oberfläche handeln, die vielleicht zur Vulkanisation dünner Flächen wie Ballonstoffe verwendbar ist. Man darf aber nicht vergessen, daß die photochemische Energieausnützung sehr ungünstig liegt. Praktisch anwendbar dürfte die Strahlungsvulkanisation nach den Ausführungen des Verfassers nur für Vulkanisation in klarer Kautschuk-Schwefellösung sein. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Röntgenstrahlung und der Strahlung radioaktiver Stoffe, da sie Strahlengruppen aussenden, die stark durchdringend wirken. Der Verfasser schlägt daher vor, die Vulkanisation unter der Einwirkung dieser Strahlenarten zu studieren.

W. Schmitz: Beiträge zur direkten volumetrischen Bestimmung des Kautschuks mittels Brom (Gummizeitg **27** S. 1342 bis 1348, 1913).

In einer Arbeit hatte Vaubel (Gummizeitg. **26** S. 1879, 1912) ein Verfahren zur direkten Bestimmung des Kautschuks veröffentlicht, das sich auf der Wechselwirkung von $KBrO_3$ mit KBr in salzsaurer Lösung gründet und durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$KBrO_3 = KBr + 3O$$
$$3O + 6HCl = 3H_2O + 3Cl_2$$
$$3Cl_2 + 6KBr = 6KCl + 6Br$$
$$KBrO_3 + 6HCl + 5KBr = 3H_2O + 6KCl + 3Br_2$$

Das im status nascens freiwerdende Brom bewirkt die Bromierung des Kautschuks und der Ueberschuß an Brom wird dann mit Thiosulfat zurücktitriert und somit das gebundene Brom bestimmt. Vaubel verwendete nun bei diesem Verfahren Tetrachlorkohlenstoff als Kautschuklösungsmittel. Dieser hat aber den Nachteil, daß der Kautschuk nicht vollständig gelöst wird und dieser Umstand zu sehr wechselnden Resultaten bei der Ausführung der Bestimmung führen kann. Wesentlich vorteilhafter erwies sich nach den Versuchen des Verfassers das Pentachloräthan, da es gestattet, auch schwerlösliche Kautschuksorten vollständig in Lösung zu bringen und diese Lösungen von Beisubstanzen, die mit der Kautschuksubstanz nichts zu tun haben, zu trennen. Durch Abänderungen des Vaubelschen Verfahrens, die in der Originalarbeit eingehend beschrieben sind und durch Verwendung von Pentachloräthan als Kautschuklösungsmittel gelangte W. Schmitz zu einem Verfahren, das bei bedingungsgleichen Versuchen gute Uebereinstimmung ergab.

Einiges von der Fabrikation der Flaschenscheiben (Gummizeitg. **27** S. 1050—1052, 1913).

Pneumatik-Füllmassen (Gummizeitg. **27** S. 1054—1055, 1913).

Seit Jahren beschäftigt man sich damit, für die Luftbereifung, die die durch Reifenpannen bekannten Nachteile hat, einen Ersatz zu finden und kam so darauf, elastische Füllmassen zu verwenden. Die Fabrikation derartiger Füllmassen geschieht in folgender Weise: Durch Wärme flüssig gemachte Gelatine wird unter Zusatz von fein gemahlenem Kampfer in Rührwerke gebracht, etwas Schwefel zugegeben und das ganze zu einer schaumigen Masse verrührt. Dann wird ein Härtungsmittel wie Formaldehyd, Chromverbindungen, Gerbsäure etc. zugesetzt und nun ist die Masse zum Füllen des Reifens bereit. In den zu füllenden Auto-Luftschlauch setzt man ein zweites Ventil ein, legt ihn auf eine sogenannte Gießfelge. darüber die Decke und preßt durch das eine Ventil die aus dem Rührwerk kommende warme, schaumige Masse in den Schlauch, während gleichzeitig durch das zweite Ventil Luft unter gewissem Drucke hinzugeführt wird. Dann kühlt man die Füllung ab. Die Elastizität wird dadurch erzielt, daß die Blasen der schaumigen Masse sich mit der gleichzeitig eingeführten Luft füllen. Die Masse stellt also nach dem Erkalten ein Lager von Luftbläschen in der Art eines festen Schwammes dar. Derartige Füllungen führen aber aus den im Original angeführten Gründen zu einem vorzeitigen Verschleiß der Bereifung.

Transparent-Sauger (Gummizeitg. **27** S. 1024—1025, 1913) Angaben über die Fabrikation derartiger Sauger.

Speckgummi (Gummizeitg. **27** S. 1094—1096, 1913). Angaben über die Fabrikation dieser weichen Masse, die zum Radieren besonders für Kohle und Kreide vielfach Verwendung findet.

Das Zusammensetzen der Schläuche mit Einlagen zu großen Längen (Gummizeitg. **27** S. 1134—1136).

Drehen von Hartgummi und ähnlichen Materialien auf der Drehbank (Gummizeitg, **27** S. 1174—1177, 1913).

Die Fabrikation von Gummifäden (Gummizeitg. **27** S. 1252 bis 1253, 1913).

Die Wiedergewinnung von Gummilösungsmitteln bei der Gummierung von Geweben (Gummizeitg. **27** S. 1320—1321, 1913).

Einiges über Pneumatikreparaturen (Gummizeitg. **27** S. 1340 bis 1341, 1913).

W. Vaubel: Zur Kenntnis der Faktis (Gummizeitg. **27** S. 1254 bis 1255, 1913).

Auf Grund der Untersuchung einer größeren Anzahl von Faktis kommt der Verfasser hinsichtlich ihrer Beurteilung zu folgenden Schlüssen: Neben der Bestimmung der anorganischen Bestandteile sowie des Schwefel- und Chlorgehaltes und der Ermittelung der Verseifungs- und Säurezahl ist für die Beurteilung der Faktis hauptsächlich die Ermittelung der Bromzahl und des ev. frei vorhandenen oder leichter oxydierbaren Schwefels von Wichtigkeit. Die direkte Bestimmung der Jodzahl scheint wenig Wert zu haben. Auf die Identität des zur Herstellung der Faktis verwendeten Materialien kann aus diesen Bestimmungen nur mit großer Vorsicht geschlossen werden.

A. Jaeckel: Die Verarbeitung des Zelluloids. Die Malerei (Die Zelluloidindustrie, Beilage der Gummizeitg. **13** S. 117—118, 1913).

A. Jaeckel: Die Spritzmalerei des Zelluloids (Die Zelluloidindustrie, Beilage der Gummizeitg. **13** S. 123—124, 1913).

Einiges aus der Praxis der Kammfabrikation. Ueber das Schneiden der Kämme und das Doublierverfahren (Die Zelluloidindustrie, Beilage der Gummizeitg. **13** S. 131—133 und 139—141, 1913).

Die Verwendung von Elektrizität in der Kautschukindustrie (India Rubber Journal **45** S. 787 u. f., 1913).

C. C. Patersen, E. H. Rayner und A. Kinnes: Prüfung von Ebonit für elektrische Zwecke (India Rubber Journal **45**, S. 823—826, 1913).

R. de Fleury: Der Rohkautschuk (Le Caoutchouc et la Guttapercha **10** S. 7071—7083, 1913).

R. de Fleury: Der Dampf in der Kautschukindustrie (Le Caoutchouc et la Guttapercha **10** S. 7243 u. f., 1913).

Die Gewebe für die Luftschiffahrt (Le Caoutchuc et la Guttapercha **10** S. 7281 u. f., 1913).

G. Herzog, Ueber die Prüfung der Luftdurchlässigkeit von Geweben. (Technische Rundschau Nr. 19.)

Wasserdicht imprägnierte Gewebe werden gebraucht zur Bedachung von — für kurze Zeit zu errichtende — Hallen, zur Herstellung von Zelten, Bedeckung empfindlicher Güter etc. etc. Die



neueste Zeit hat den wasserdichten Geweben durch Verwendung bei Luftschiffhüllen oder Flugzeugbespannungen ein weiteres Anwendungsgebiet gebracht, da hiefür diese Gewebe wegen der geringeren Wasseraufnahme und der dadurch erreichten Minderbelastung des Fahrzeuges bei Regen gegenüber nicht imprägnierten Stoffen besonders geeignet erscheinen. Ein sehr wichtiges Kapitel bilden endlich die Verwendung wasserdicht imprägnierter Gewebe zu Bekleidungszwecken, z. B. für Grubenarbeiteranzüge, Seemannsbekleidung, Umhänge für Schutzleute, Gärtner, Kutscher, Radfahrer etc. etc. Bei all diesen Verwendungszwecken benützt man Imprägnierungsverfahren, die ein möglichst vollkommenes Verschließen oder Verkleben der Gewebeporen bewirken, z. B. Aufstriche von Gummi-, Teer- oder Paraffinlösungen, Behandlungen mit essigsaurer Tonerde oder Kupferoxydammoniak, neuerdings auch Imprägnierungen mit Viskose- und Zelluloselösungen.

Neuerdings hat sich nun ein Bedürfnis nach Imprägnierungsverfahren geltend gemacht, welche die Porosität der Gewebe nicht aufheben. Militär, Forstleute, Zollbeamte und Touristen wollen statt besonderen Schutzumhangs Kleider, die auch bei trocknem Wetter getragen werden, aber doch bei Wetterunbilden einen gewissen Schutz gewähren und dabei aus hygienischen Rücksichten doch noch porös genug sind, um ein unbehindertes Verdunsten der natürlichen Hautabsonderungen zuzulassen; die Imprägnierungstechnik mußte deshab nach neuen Verfahren suchen, die — wenigstens einigermaßen — wasserdicht machen, ohne die ursprüngliche Porosität der Gewebe zu verringern. Derartige Verfahren erteilen den Geweben nur wasserabstoßende Eigenschaften, hiefür interessieren sich auch unsere Armee- und Marineverwaltungen. Autor behandelt nun die Prüfung der Luftdurchlässigkeit und die dabei zu beachtenden Punkte. — Die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit nimmt man gewöhnlich so vor, daß eine Scheibe des zu prüfenden Gewebes über die Oeffnung eines zweckdienlich gebauten Gefäßes gespannt wird, das mit einem Experimentiergasmesser in Verbindung steht. Letzterer wird an einer Saugpumpe angeschlossen, bei deren Betrieb dann in den zwischen Pumpe und Stoffscheibe gelegenen Räumen oder Leitungen ein Unterdruck erzeugt wird. Die auf der anderen Seite der Stoffscheibe befindliche, unter Atmosphärendruck stehende Luft ist bestrebt einen Ausgleich des Druckunterschiedes herbeizuführen; infolgedessen findet ein der Durchlässigkeit des Gewebes entsprechender Durchgang von Luft durch den Stoff statt — Es wird eine im Kgl. Materialprüfungsamt in Berlin-Lichterfelde zur Ausführung derartiger Prüfungen benützte Apparateanordnung, sowie eine vom Verfasser entworfene Einspannvorrichtung mitgeteilt, ferner Prüfungsergebnisse. -s.

John Schmidt, Hartkautschuk. (Technische Rundschau Nr. 19.)

Wenn man in einer Mischung von Kautschuk und Schwefel den Gehalt an letzterem, der beim Weichkautschuk 2 bis 6 Prozent beträgt, erhöht, so wächst mit zunehmendem Schwefelgehalt die Härte des vulkanisierten Produktes unter gleichzeitiger Verminderung der Dehnbarkeit. 12 bis 15 Proz. Schwefel ergeben einen lederharten, 35 Proz. einen vollkommen harten Kautschuk, den sogen. Hartkautschuk (Ebonit). Die Härtung erfolgt durch 4—7-stündiges Erhitzen unter Druck auf 120—150° (Vulkanisation). Die meisten Sorten Hartkautschuk erhalten noch Zusätze, um besondere Eigenschaften hervorzurufen bezw. zu verstärken. So kann man den ursprünglichen reinen Hartkautschuk, der ein spezifisches Gewicht von nur 1,2 bis 1,25 hat und der bei höchster Elastizität eine Zugfestigkeit von 6 bis 7 kg/qmm besitzt, durch Zusatzstoffe zu einem sehr druckfesten Material von 1,4 bis 1,6 spez. Gewicht und einer Belastungsfähigkeit von 8 bis 9 kg qmm (an der Quetschgrenze) ausbilden. Andere Zusätze erhöhen die Wärmebeständigkeit; sog. „Eisengummi" bleibt bis gegen 100° fest (während gewöhnlicher Gummi bei etwa 50 Proz. biegsam wird) — und eignet sich daher für die elektrotechnische Branche. Für gleiche Zwecke hat man auch die Brennbarkeit möglichst herabgesetzt und ein feuersicheres Material hergestellt (Isolast, Lapisan). Endlich fertigt man einen gegen Chemikalien (Chlorgas u. a.) widerstandsfähigen Hartkautschuk, was für die Soda-, Natronlaugen- und Chlorkalkindustrie wichtig wurde. -s.

A. H. Richard: „Ueber ein Dimethyldipenten, ein Pyrogenationsprodukt eines Dimethylkautschuks. (Compt. rend. 153, 116—122, 1911.)

Dimethyl-2,3-Butadien-1,3 wurde von Couturier entdeckt und von Kondakow und Lebedew zu einem kautschukähnlichen Produkte polymerisiert. A. H. Richard polymerisierte, angeregt durch die Elberfelder Patente, das Dimethylbutadien neuerdings und studierte den Einfluß der Zeit und den Einfluß des diffusen Lichtes auf den Polymerisationsvorgang. Selbst im Dunkeln polymerisiert das Dimethylbutadien zu einem kautschukartigen Produkt, welches bei 175° zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt und mit rußender Flamme verbrennt. Die Löslichkeit des Produktes ist ähnlich wie beim Kautschuk. Es läßt sich vulkanisieren. Neben der Kältepolymerisation läßt sich dieser Kohlenstoff auch durch Wärme in 30 Stunden bei einer Temperatur von zirka 150° zu Kautschuk polymerisieren. Im Gegensatz zu der Kältepolymerisation scheint die Wärmepolymerisation durch ein Gleichgewicht beherrscht zu werden, wenn man auch noch so lange erhitzt. Bei der trockenen Destillation verwandelt sich der Homologe-Kautschuk in Produkte, welche alle Polymere von C_6H_{10} sind. Das Anfangsglied der Reihe C_6H_{10} selbst, bei 69—70° siedend; dann ein Sesquihomoterpen $C_{18}H_{30}$, das unter 22 mm Druck bei 175—180° siedet und die Dichte 0,902 bei 0° hat; ferner Polyhomoterpene, die höher ohne feste Punkte sieden; endlich ein Homoterpen $C_{12}H_{20}$, das eine farblose Flüssigkeit von Terpengeruch darstellt, mit Wasserdämpfen übergeht, gegen 205° bei gewöhnlichem Druck und bei 97—98° unter 22 mm Druck siedet, wenn es über Natrium gereinigt war; seine Dichte beträgt bei 0° C 0,872. Dieser Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, aber wenig in 95grädigem Alkohol, ist optisch inaktiv und leicht polymerisierbar. Schwefelsäure und Salpetersäure verharzen ihn. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gibt er eine intensiv rote Färbung. In Essigsäurelösung von 0° bindet er zwei Mole Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff.

Nach Ansicht des Verfassers hat der durch Polymerisation des Methylisopren erhaltene homologe Kautschuk folgende Konstitution:

```
        CH3   CH3
         |     |
  CH2 — C  =  C — CH2
   |          :.....|.....
  CH2 — C  =  C — CH2
         |  :  |
        CH3 :  CH3
```

Er ist demnach ein Dimethylkautschuk. Seine Pyrogenation würde das Dimethyl-2,4-Dipenten hervorbringen:

```
            CH3              CH3
             |                |
             C    — CH2       |       CH2
           //          \      |     //
  CH3 — C                 C  —  C
           \           /            \
            CH2 — CH2                CH3
```

Seine Dichte und seine verschiedenen Refraktionsindizes bei 25° sind $D^{25}_{4} = 0,85322$; $n_\alpha = 1,47463$; $n_D = 1,47786$; $n_\beta = 1,48572$; $n_\gamma = 1,49241$.

Molekularrefraktionen	$M\alpha$	M_D	$M\gamma$	$M\gamma - M\alpha$
Berechnet für $C_{12}H_{20}$ mit zwei Doppelbindungen	54,11	54,446	55,346	1,23
Beobachtet	54,08	54,395	55,802	1,72
Unterschiede	— 0,03	— 0,051	+ 0,456	+ 0,49

Seine beobachteten Molekularrefraktionen stimmen mit der Formel für zwei Doppelbindungen überein. Der gefundene geringe Unterschied, der besonders bei der Dispersion merklich ist, läßt sich wohl durch ihre Anwesenheit erklären. Vavon hat eine Probe dieses Homoterpens $C_{12}H_{20}$ nach der Methode mit Platinschwarz hydrogeniert, wobei 2 H für jedes Molekül gebunden wurden, so daß die Verbindung $C_{12}H_{22}$ entstand, eine bei 93—95° unter 20 mm Druck siedende Flüssigkeit von der Dichte 0,860 bei 0°, deren wahrscheinliche Konstitution, ihrer Bildung entsprechend,

```
            CH3              CH3
             |                |
             C    — CH2       |
           //          \      |
  CH3 — C                 C  —  CH (CH3)2
           \           /
            CH2 — CH2
```

sein würde, also das Trimethyl-1,2,4-isopropyl-4-zyklohexen-1. Seine Dichte und seine Refraktionsindizes bei 25° sind $D^{25}_{4} = 0,842307$; $n_\alpha = 1,46363$; $n_D = 1,46635$; $n_\beta = 1,47299$; $n_\gamma = 1,47856$.

Molekularrefraktionen	$M\alpha$	M_D	$M\gamma$	$M\gamma - M\alpha$
Berechnet für $C_{12}H_{22}$ mit zwei Doppelbindungen	54,482	54,841	55,765	1,283
Beobachtet	54,345	54,618	55,843	1,498
Unterschiede	— 0,137	— 0,223	+ 0,076	+ 0,215

Dr. R. Ditmar.

K. Dieterich: Ueber künstlichen Kautschuk (Ber. deutsch. pharm. Ges. 1912, XXII, 552) teilt mit, daß in Helfenberg 1898 aus natürlichem Isopren durch Einwirkung von Salzsäure (wahrscheinlich ähnlich wie von Tilden 1882) kautschukähnliche Massen hergestellt wurden.

R. Poensgen: Ein technisches Verfahren zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit plattenförmiger Stoffe. (Zeitschrift des Ver. deutscher Ingenieure.)

Nach Hinweis auf die bisherigen Vorrichtungen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit plattenförmiger Stoffe ist ein Verfahren beschrieben, das besonders zur Untersuchung der in der Technik angewandten Bau- und Isolierstoffe auf Wärmedurchlässigkeit geeignet ist. -s

---

Bücher-Besprechungen.

Maschinen für die Fabrikation von Kautschukwaren. Von Ingenieur **Tauberl** und Dr. **Fritz Frank** mit 52 Abbildungen. Heft 1 der „Monographien zur Kautschuktechnik", herausgegeben von der Redaktion der „Gummi-Zeitung", Berlin, Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin, Preis steif brosch. Mk. 2,50.

Die Fabrikation des Bereifungsmaterials. Von Ingenieur **E. Regler** und Dr. **Fritz Frank** mit 76 Abbildungen, Heft 2 der Monographien. Preis Mk. 3,—.

Die Redaktion der Gummi-Zeitung hat es unternommen, in Einzelbänden als Monographien die Gebiete der Gummitechnik zu behandeln, von denen Nr. I, Maschinen für die Fabrikation von Kautschukwaren und Nr. II, Die Fabrikation des Bereifungsmaterials bereits erschienen sind, während Nr. III, Botanisches, Wildkautschuk und Plantagenkautschuk, Nr. IV, Kautschukgewinnung und -aufbereitung, Nr. V, Wäscherei, Mischerei, Füllmittel und Farbstoffe, Nr. VI, Isolierte Leitungen, Nr. VII, Hartgummi und Hartgummiersatz, Nr. VIII, Die Fabrikation der Weichgummiwaren in Aussicht gestellt sind. Es muß von vornherein gesagt werden, daß es ein glücklicher Gedanke war, den gewaltigen Stoff der Gummitechnik nicht als ein geschlossenes Handbuch erscheinen zu lassen, da besonders in der Gummibranche die einzelnen Abteilungen von besonderen Vorstehern, die auf ihrem Gebiet Spezialisten sind, geleitet werden. Der Einzelne ist daher nicht gezwungen, ein ganzes kostspieliges Werk anzuschaffen, sondern kann nach Belieben den oder die ihn interessierenden Bände erstehen. Da andererseits die Anschaffung der Monographien einzeln nach und nach erfolgen kann, so ist die Beschaffung des Ganzen bedeutend erleichtert.

Das erste Heft gliedert sich in die Abschnitte: „Allgemeines und Kraftanlagen", „Die Einteilung der Fabrik und die Arbeitsmaschinen", „Apparate und Maschinen zur Vulkanisation", „Maschinen für die Hartgummifabrikation", „Maschinen für Patentgummiartikel und anderes". Von diesen Unterteilen wird der erste besonders dem Betriebsingenieur willkommen sein, der in ihm die modernsten und rationellsten Kraftanlagen besprochen findet, welche man in Gummifabriken noch sehr selten antrifft. Die übrigen Teile behandeln eingehend die in der Gummibranche allgemein gebräuchlichen und bekannten Maschinen, wobei die neuesten Konstruktionen mit ihren Vorteilen oder Nachteilen in anerkennenswerter Weise berücksichtigt und entsprechend hervorgehoben worden sind.

Das zweite Heft bringt eine zusammenfassende Darstellung der gesamten Reifenfabrikation, die es bisher in dieser Weise nicht gegeben hat. Besonders willkommen ist das erste Kapitel der Vollgummibereifung, da die Publikationen auf diesem Gebiet noch äußerst spärlich waren. Es sind die einzelnen Systeme der Equipagenbereifung und die Herstellung der Massivreifen für Motor- und Lastautos gründlich und fachmännisch behandelt worden. Das zweite Kapitel umfaßt folgende Unterteile: Die verschiedenen Formen der Fahrradreifen einschließlich Fahrradluftschläuche, dann die Pneumatikreifen für Kraftwagen und die ihnen verwandten Pneumatikreifen für Aeroplane, Luftschläuche für Autoreifen, dann einige besondere Konstruktionen von Autoreifen, Prüfung und Behandlung der Autoreifen und schließlich Reparatur von Laufdecken und Luftschläuchen. Auch hier ist wieder mit großer Sorgfalt und verständnisvollem Blick alles wesentliche zusammengetragen, was auf dem Gebiet gearbeitet wurde; wir finden genaue Angaben über die einzelnen Stadien des Fabrikationsganges jedes der beschriebenen Artikel, Tabellen über die Dimensionen der Felgen für Aeroplanreifen und für Autopneumatiks, über die Beanspruchung der Bereifung usw.

Die reiche Ausstattung der Heftchen mit einer Fülle von klaren und technisch instruktiven Abbildungen und die äußerst saubere drucktechnische Ausführung nehmen auch schon äußerlich für die Arbeit ein. Die Bücher werden in den Händen der Praktiker ein wertvolles Hilfsmittel sein. G. Hübener.

Das Bleichen der Pflanzenfasern von Dr. **W. Kind**, Abteilungsvorsteher an der preuß. höheren Fachschule für Textilindustrie in Sorau N.-L. — Verlag von A. Ziemsen in Wittenberg, 1913. — Preis brosch. Mk. 5,—, geb. Mk. 6,—.

Die Herstellung von Bleichmitteln und die Anwendung derselben auf Pflanzenfasern wie Baumwolle, Kunstseide usw. ist technisch und wirtschaftlich von großer Bedeutung; eine Reihe neuer Bleichmittel ist im letzten Jahrzehnt zur Einführung gelangt, die Bleichmethoden wurden verbessert, die Wirkung der einzelnen Bleichmittel eingehender studiert; ein spezielles Werk über die ganze Materie ist daher zu begrüßen. — Im ersten Kapitel: Die Chemikalien der Bleiche werden besonders eingehend Chlorkalk und unterchlorigsaures Natron behandelt; der sogenannten „elektrischen Bleiche" (das heißt den Elektrolyseuren) zur Erzeugung von Na O Cl aus Na Cl ist größerer Raum gewidmet. Etwas kürzer sind die neueren Sauerstoffbleichmittel (Perborat, Natrium- und Wasserstoffsuperoxyd) weggekommen; außerdem sind noch Säuren, Alkalien, Wasserglas usw. berücksichtigt. — Die Kapitel: Die Wirkung der Säuren und die Wirkung der Alkalien (auf Zellulose) sollten von jedem Praktiker sorgfältig gelesen werden, ebenso das über die Aenderungen der Faserfestigkeit beim Abkochen der Gespinste. — In dem Abschnitt: Die Wirkung der Bleichmittel ist wieder die Chlorbleiche am eingehendsten berücksichtigt, wobei auch Einfluß der Temperatur, der Belichtung, der Art des Bleichsalzes, der Einfluß fremder Salze und Zusätze, der Menge des Bleichchlors gewürdigt werden. Außer der Chlorbleiche werden noch Rasenbleiche, Sauerstoffbleiche mit Peroxydin und Persalzen, Permanganatbleiche und Luftbleiche abgehandelt. — Das Bleichen von loser (nicht versponnener) Baumwolle hat in den letzten Jahren eine große Bedeutung erlangt; nicht nur Baumwolle für Verbandwatte wird lose gebleicht, es werden auch große Quantitäten von der Nitrozellulose-, Zelluloid- und Kunstseidefabrikation verlangt. Die entsprechenden Verfahren sind in einem eigenen Kapitel behandelt; diesem folgt das Bleichen von Baumwollgespinst (Bündelgarnbleiche, Spulenbleiche), woran sich das Bleichen von Baumwollgeweben anschließt (Strangbleiche, Breitbleiche, Buntbleiche). — Etwas kurz ist der Abschnitt über das Bleichen von Kunstseide, während Leinengarn, Leinwand und Jute eingehendere Berücksichtigung finden. Nach einer Uebersicht der deutschen Patente, welche Bleichlaugen betreffen, folgen sehr wichtige und eingehende Abschnitte über Fehler in der Bleicherei sowie über die Beurteilung der Bleichware. Ueber die Entstehung, den Nachweis und die Beseitigung der Fehler wird eine übersichtliche Darstellung folgender Schädigungen gegeben: Teer- und Asphaltflecken, Stock-(Schimmel-)Flecken, Oel- und Schmierflecken, Sengflecken, Wasserflecken, Kochflecken, Rostflecken, Chlorflecken, Säureflecken. — Bei Beurteilung der Bleichware kommen in Betracht: Die chemische Untersuchung, der Festigkeitsverlust, Gewichtsverlust, Einlaufen, Benetzbarkeit, Griff, Vergilben. — Der letzte Abschnitt des Buches: Festigkeitseigenschaften der Garen und Gewebe und deren Prüfung ist von Ingenieur T. Hemmerling bearbeitet. — In den Anlagen sind Pläne von Stück- und Garnbleichereien wiedergegeben. — Das schön ausgestattete, zirka 360 Seiten umfassende Buch füllt eine Lücke in der Literatur vorteilhaft aus. —s.

Bewährte Arbeitsmethoden der Metallfärbung. Ein Werkstättenbuch für Gewerbetreibende. Professor Dr. **Ernst Beutel.** Wien und Leipzig, Wilhelm Braumüller, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler. 1913. Preis 2 Kronen = 1 Mark 80 Pfennig.

Jeder, der sich mit praktischen Metallfärbungen beschäftigt hat, weiß, daß diese Technik eine bedeutende Uebung voraussetzt, wenn günstige Resultate erzielt werden sollen. Es gibt eine Anzahl Bücher, an deren Spitze Georg Buchners „Metallfärbung" steht, die dieselbe Materie behandeln, weshalb zunächst ein eigentliches Bedürfnis zur Herausgabe eines solchen kaum vorlag. Nun macht Verfasser im Vorwort darauf aufmerksam, daß es sich in seinem Werkchen um Besprechung und Beschreibung praktisch erprobter Metallfärbungen handelt, die in Unterrichtskursen für Künstler, Galvaniseure, Gürtler usw. als besonders empfehlenswert vielfach nachgeprüft worden sind. Es liegt also hier ein Extrakt vor, der im Laufe jahrelanger, praktischer Uebungen entstanden ist. Verfasser beschreibt nur zwanzig Färbeverfahren, von denen er annimmt, daß der Praktiker damit im großen und ganzen auskommen wird. Für den „Chemiker und fortgeschrittenen Metallfärber" sind jedem Abschnitt besondere Bemerkungen beigegeben, die diesen über die Theorie des betreffenden Spezialverfahrens aufklären, während der Anfänger oder reine Praktiker sich zunächst mit Recht nicht damit belasten soll. — Das 88 Seiten starke Büchlein wird in den einschlägigen Kreisen sicher eine gute Aufnahme finden. Dr. Fritz Zimmer.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. Nr. 264305 vom 20. VI. 1911. Anton Milch in Gelsenkirchen-Altstadt. Verfahren zum dauernden Geruchlosmachen von Kork unter Beibehaltung seiner Elastizität. Mehrwertige Alkohole, die höher als Wasser sieden und wasserlöslich sind, werden eventuell bis zu ihrer Zersetzungstemperatur vorsichtig erhitzt. Beispielsweise bei Anwendung des Glyzerins werden hierdurch eine außerordentlich starke Konzentration, gleichzeitig aber auch molekular fein verteilte, stark desinfizierende Produkte erzeugt. — Mit dem so erzielten Material wird in molekularer Mischung Formaldehyd möglichst bei Luftabschluß gemischt. Dies so hergestellte Produkt muß sorgfältig verschlossen und muß dann zum Gebrauch mit mindestens 95 Prozent Wasser versetzt werden. Die Wirkung ist eine frappante. Das sprödeste und stark riechendste Korkmaterial wird innerhalb ganz kurzer Zeit vollkommen elastisch, durch und durch desinfiziert und absolut geruch- und geschmacklos. Es zeigt sich gleichzeitig gegen Neuinfektion und gegen Schimmelpilze vollkommen widerstandsfähig. Außerdem bleiben die Korken durch die besondere Eigentümlichkeit des hergestellten Präparates dauernd elastisch, weil sie nicht alles Wasser, das entweder bei der Imprägnierung oder durch Anziehung in den Korken hineingelangt, abgeben können. Dies ist besonders bei Schaumweinfabriken von Wichtigkeit, wo die Korken selbst bei sehr langer Lagerung unter keinen Umständen durch Eintrocknen usw. leiden dürfen. Derartig behandelte Korken verändern aber auch nicht, was außerordentlich wichtig ist, die feinste Blume des edelsten Weines, und bedeutet daher die vorliegende Erfindung einen bisher unerreichten Fortschritt. K.

Britisches Patent Nr. 17058/1912. Grubenholz-Imprägnierung, G. m. b. H., in Berlin. Verfahren zum Konservieren und Feuersichermachen von Holz. Das Holz wird mit Lösungen von Ammonium- und Magnesiumsalzen und einem Antiseptikum (Nitronaphthalinmono-oder -disulfonat) behandelt. K.



Britisches Patent Nr. 14628/1912. Peter Nikolin Stankowitsch in Washington. Verfahren zum Konservieren von Holz. In das zu konservierende Holz werden Kanäle zur Aufnahme des Konservierungsmittels gebohrt. K.

Britisches Patent Nr. 17042/1912. Grubenholz-Imprägnierung, G. m. b. H., in Berlin. Verfahren zum Konservieren und Feuersichermachen von Holz. Das Holz wird getränkt mit Lösung von Magnesium- und Ammoniumsalzen (Sulfaten) und einem Antiseptikum (α-Naphthalinmonosulfosäure). K.

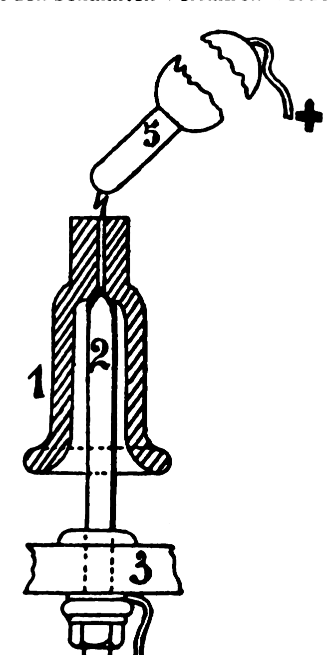
Britisches Patent Nr. 27227/1912. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin und Dr. Anton Loose in Hermsdorf bei Berlin. Verfahren zur Behandlung von Azetylzellulose. Die Azetylzellulose wird mit aromatischen Aminen (Anilin) eventuell in Gegenwart einer geringen Menge einer anorganischen oder Sulfosäure von hoher Konzentration erhitzt. Dadurch wird die Azetylzellulose in ein wertvolleres Produkt übergeführt. K.

Britisches Patent Nr. 13431 vom Jahre 1912. Dr. Fritz Pollak in Berlin. Verfahren zur Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte. Es ist bekannt, daß Phenole mit Formaldehyd und dessen Polymeren durch Kontaktmittel zu löslichen Harzen kondensiert werden können. Die Kondensationsprodukte halten aber hartnäckig das Kontaktmittel zurück, selbst nach mehrmaligem Reinigen. Man muß daher mehrmals waschen und reinigen, was das Verfahren schwierig macht. Läßt man dagegen die übliche 40%ige Formaldehydlösung auf reine Phenole ohne Kontaktmittel wirken, so tritt eine Reaktion erst nach mehrtägigem Erhitzen ein und sie bleibt selbst nach langem Kochen unvollständig, so daß das Ausgangsmaterial unverändert in dem Produkte vorhanden ist. Man hat die Anwendung von katalytischen Stoffen dadurch zu umgehen versucht, daß man Phenol und Formaldehydgas unter Druck im Autoklaven auf 138—150° erhitzte, oder daß man Phenol und Formaldehydlösung auf 150° und höher unter ihrem eigenen Druck ohne Kondensationsmittel erhitzte, auch ist vorgeschlagen, bei diesem Verfahren die Polymeren des Formaldehyds ohne Kondensationsmittel zu verwenden. Nach der Erfindung läßt man Phenole mit Polymeren des Formaldehyds, die in den Phenolen gelöst sind, ohne weitere äußere Wärmezufuhr reagieren. Diese Reaktion mit den reinen Phenolen tritt nur bei Trioxymethylenen ein, die teilweise oder ganz in Natriumsulfitlösung unlöslich sind. Eine exothermische Reaktion zwischen reinen Phenolen und einem polymerisierten Formaldeyd ist bisher nicht beschrieben, höhere Temperaturen und Kondensationsmittel werden nicht angewendet, da sie die Produkte ungünstig beeinflussen. Wird fein gepulvertes wasserfreies Trioxymethylen, das ganz oder teilweise in Natriumsulfitlösung unlöslich ist, in einem reinen, auf 80° C erhitzten Phenol gelöst, so tritt eine so heftige Reaktion unter Selbsterhitzung ein, daß es manchmal nötig ist, die Reaktion durch Verdünnungsmittel zu mäßigen. Bei der Reaktion bildet sich Wasser. Das gebildete Harz enthält nur wenig flüchtige Stoffe, das wasserfreie Harz ist nur schwach gelb gefärbt. Es ist in Alkohol, Aether, Azeton, Natronlauge ohne Rückstand löslich und kann in der üblichen Weise verwendet werden. Es werden z. B. 94 Teile kristallisiertes Phenol und 25,7 Teile gepulvertes wasserfreies Trioxymetylen, welches teilweise oder ganz in Natriumsulfitlösung unlöslich ist, mit 3 Teilen Wasser gemischt und am Rückflußkühler unter Rühren zweckmäßig in einem Strome inerten Gases auf 85° erhitzt. Die Mischung kocht heftig und die Temperatur steigt bis ungefähr 113°. Sobald die Erhitzung in der Masse nachläßt, wird noch kurze Zeit auf 100—110° erhitzt und dann in einen Dehydratisierkessel abgezogen. Dort wird die Masse auf 160—170° erhitzt, bis sich ein Schaum bildet und die Masse klar wird. Sie ist dann fertig zum Gebrauch. Molekular entsprechende Mengen von Kresolen und anderen homologen können statt des Phenols verwendet werden. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 60447. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Nutzbarmachung der Abfälle der Zellulose-Kunstseidefabrikation aller Art durch Umwandlung in Formylzellulose. Zusatz zum Patent Nr. 49177. Nach dem Hauptpatent werden die bei der Kunstseidefabrikation als Nebenprodukte abfallenden Zellulosehydrate durch Einwirkung konzentrierter Ameisensäure in Formylzellulosen verwandelt. Für diese Verwendung kommen nicht nur kleine Reste in Betracht. Es kann auch vorkommen, daß infolge von Betriebsstörungen, fehlerhafter Herstellung usw. einmal ganze Chargen fertiger Spinnlösung nicht versponnen werden können. Aus solchen abfallenden Lösungen wird man durch Fällung und Waschung die Zellulose als Zellulosehydrat auch ohne Formung erhalten und diese ebenfalls gemäß dem Hauptpatente behandeln können, wodurch doch wertvolle Produkte gewonnen werden. Wenn Mangel an Kunstseideabfällen herrscht, können sie absichtlich hergestellt werden; indem man ohne Formung von Fäden Zellulose z. B. in Kupferoxydammoniak löst, mit Alkali oder Säure fällt, reinigt, z. B. entkupfert, wäscht und trocknet. Dieses, den Kunstseidenabfällen entsprechende ungeformte Zellulosehydrat, das den Werdegang der Fäden, nur die Formung nicht, durchgemacht hat, kann angestellten Versuchen zufolge z. B. nicht erhalten werden, indem man Zellulose zum Quellen in ammoniakalische Kupferlösung einlegt, z. B. 1 Mol. Zellulose auf $^1/_2$ Kupfermolekül, oder durch Mercerisieren von Baumwolle mit Natronlauge, Waschen und Trocknen, es ist vielmehr erforderlich, um das Ausgangsmaterial für die Formylierung nach dem Verfahren vorliegender Erfindung zu gewinnen, daß das Zellulosehydrat aus einer Lösung von Zellulose oder Zelluloseverbindung ausgeschieden wird. Andererseits lassen sich nicht alle aus Lösungen von Zellulose oder Zelluloseverbindungen ausgeschiedenen Zellulosehydrate durch Behandeln mit konzentrierter Ameisensäure in technisch zur Erzeugung von Fäden, Films usw. brauchbare Formiate umwandeln. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß nur die Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak und die Viskoselösungen sowie die Lösungen von Nitrozellulose, also die heute zur Kunstseidenfabrikation gewöhnlich angewandten Zelluloselösungen, für die nachträgliche Formylierung geeignete Zellulosehydrate zu liefern vermögen. Formyliert man z. B. die in Schwefelsäure gelöste und durch Wasser wieder ausgefällte Zellulose mit Ameisensäure, so erhält man infolge der abbauenden Wirkung der Schwefelsäure auf das Zellulosemolekül nur dünnflüssige sekundäre Lösungen des Formiates und dieses selbst stellt wieder ein unkontrollierbares Gemisch verschiedener Formylierungsstufen dar, welches zur technischen Verwendung wenig geeignet ist. Aehnlich steht es, wenn man von den aus den Kapffschen primären Lösungen gewonnenen Zellulosehydraten ausgeht (Brit. P. 17036/09). Hier wirkt das Chlorzink in Verbindung mit der Ameisen- oder Schwefelsäure neben der Hydratation auch noch hydrolysierend auf das Zellulosemolekül ein, wie sich sehr leicht mittels der Reduktionsmethode von Schwalbe zeigen läßt. Die so entstehenden Hydrozellulosehydrate liefern bei der Formylierung Estergemenge teilweise stark abgebauter Zellulosen gegenüber den reinen Triformiaten, die nach der vorliegenden Erfindung regelmäßig gewonnen werden. Das nach der vorliegenden Erfindung aus Kunstseidespinnlösungen gewonnene Hydrat verestert sich etwas langsamer als die regulären Fadenabfälle und gibt dickflüssigere Lösungen, ohne Zweifel, weil das Zellulosemolekül doch noch höher oder in anderer Weise hydratisiert ist als die vielleicht gleichmäßiger getrockneten Fäden. Aber brauchbar sind diese Lösungen ungeformter Zellulose sehr wohl und sie können bei dem Verfahren nach dem Hauptpatent einen wertvollen Ersatz von Kunstseidefäden- und anderen geformten Abfällen bilden. Es werden z. B. 100 kg Zellstoff in der üblichen Weise mit 700 kg Natronlauge (18%ig) und 60 kg Schwefelkohlenstoff in Zellulosexanthogenatlösung übergeführt. Die Lösung wird bis zur Reife in einen zweckmäßig auf 30—40° erwärmten Raume aufbewahrt und dann in verdünnte Schwefelsäure oder etwa 40%ige Natriumbisulfitlösung einfließen gelassen. Nachdem man das hierbei sich ausscheidende Zellulosehydrat durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet hat, wird es mit der zehnfachen Menge Ameisensäure unter Erwärmen auf 40—60° behandelt, bis das Zellulosehydrat vollständig als Formiat in Lösung gegangen ist. Die Lösung kann entweder direkt zur Herstellung von Films, plastischen Massen usw. verwendet werden oder man kann das Zelluloseformiat durch z. B. Wasser daraus fällen. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-P. Nr. 263786 vom 11. II. 1913. Maurice Denis in Mons, Belgien. Verfahren und Vorrichtung zum Durchstossen und Reinigen des Kapillarrohres von Spinndüsen zur Herstellung künstlicher Seide. Bisher wurde bei der Herstellung von künstlicher Seide nach dem Kollodiumverfahren das Freimachen und Reinigen der Spinndüsen auf chemischem und mechanischem Wege herbeigeführt. Bei den bekannten Verfahren wurden die verstopften Spinndüsen zunächst der Wirkung geeigneter Säure unter Druck und geeigneten Temperaturen ausgesetzt, um die in dem Kapillarrohr enthaltenen Körperchen anzugreifen und zu lösen, und hierauf wurden die auf solche Weise zu Staub verwandelten Niederschläge durch einen entsprechend ausgezogenen Metalldraht entfernt. Diese Reinigungsart bietet verschiedene Schwierigkeiten und benötigt Handarbeit, die teuer und unwirtschaftlich ist. Die Säuren werden durch die Anwesenheit von Luftblasen verhindert, die Körper in dem Kapillarrohr zu zersetzen, der Metalldraht, der noch einen geringeren Durchmesser als das Kapillarrohr hat, stößt auf einen nicht weichenden Widerstand, krümmt sich und biegt sich um, ohne daß er im Innern des Kapillarrohres zu voller Wirksamkeit gelangt. Bei der vorliegenden Erfindung wird nun das Durchstossen und Reinigen durch einen elektrischen Funken bewirkt. Er wird durch das Kapillarrohr hindurchgeschickt und zerstört durch Verbrennen, Schmelzen und Verflüchtigen die Fremdkörper, die sich in dem Kapillarrohr festgesetzt haben. Beispielsweise genügt ein Funken von 14 mm Länge, der durch eine Induktionsspule durch einen Strom von 6 Volt erzeugt wird, um ungefähr in 10 Sekunden eine solche Spinndüse zu reinigen und auszubrennen, deren Kapillarrohr durch einen Metallkörper verstopft ist. In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel gegeben.



Das Glasrohr 1, das die Spinndüse bildet, wird, nachdem das getrocknete Kollodium entfernt ist, auf eine Metallspitze 2 gestellt, die in größerer Anzahl auf einem Gestell 3 angeordnet sind. Jede Spitze 2 steht in Verbindung mit einer der Klemmen einer Induktionsspule. Die andere Klemme ist in Verbindung mit einer Spitze 5. Sobald man nun die Spitze 5 einer Spinndüse nähert, schlägt ein Funken zwischen den Spitzen 2 und 5 durch und es werden durch Verbrennen oder Schmelzen die Unreinigkeiten in dem Kapillarrohr entfernt. S.

D. R.-P. Nr. 263 430 Kl. 86c vom 8. VIII. 1911. B. Knittel in Dresden. Verfahren zur Herstellung von Geweben aus künstlichen Fasern. Die aus künstlichen Roßhaaren hergestellten Gewebe weisen den Nachteil auf, daß sie ungleichmäßige Stellen bezw. Webdichte haben, d. h. Gewebestellen mit dicken und dünnen Fäden aufweisen, weil der künstlich hergestellte Faden in seiner Dicke ungleichmäßig ist. Der fortlaufend hergestellte Faden wurde bisher auf Spulen aufgebracht und so zum Weben verwendet. Der künstliche Faden ist streckenweise stärker oder schwächer und beim Verweben macht sich diese Ungleichmäßigkit an dem gewebten Stoff durch dunkle, dichte und lockere, durchsichtige Stellen bemerkbar. Diesen Nachteil will das vorliegende Verfahren dadurch vermeiden, daß der Kunstfaden nicht wie bisher auf Spulen aufgewickelt und mittels Schiffchens verwebt wird, sondern in gleichmäßige, der Webbreite entsprechende Längen geschnitten und einzeln mittels bekannter Eintragvorrichtungen in das Fach eingeschossen wird. Dadurch entsteht der Vorteil, daß die Fäden erst gründlich gemischt und dadurch die schwächeren Fäden untereinander verteilt werden können. Dabei kann ferner das Eintragen der Fäden in bekannter Weise wechselweise einmal von links und einmal von rechts erfolgen, wodurch die Lage der Kunstfaser in der Webkette gleichmäßiger verteilt wird. Auf diese Weise wird vermieden, daß mehrere Lagen dicker oder dünner Fäden nebeneinander zu liegen kommen, sondern es wird vielmehr erreicht, daß diese Stärken abwechseln und dadurch eine gleichmäßigere Ware erzielt wird. Das Webverfahren wird so ausgeführt, daß die Fäden von entsprechender Länge in bekannter Weise in Bündeln neben dem Webstuhl angeordnet und durch die bekannten Greifvorrichtungen eingeschossen werden, so daß also die Fäden ganz ungleichmäßig durcheinander zu liegen kommen. S.

D. R.-P. Nr. 264567 vom 11. IX. 1912. Hans Stephan in Berlin. Verfahren zur Herstellung von gemusterten Gebilden aus Kaseinmassen. (Zusatz zum Patent 240249.) Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß man verschiedenfarbige, gemusterte Kaseinmassen durch Gießen herstellen kann, wenn man verschieden gefärbte Lösungen oder Aufschwemmungen von Alkalikaseinaten auf die Oberfläche einer Lösung von Formaldehyd und eines Erdalkalisalzes gießt. Man kann gleichzeitig verschieden gefärbte Ströme der Alkalikaseinatlösungen in das Fällbad gießen, die Ströme vermischen sich nicht vollständig, auch wenn sie gleichzeitig in das Fällbad eintreten. Um ringförmige Musterungen oder Maserungen zu erzielen, läßt man die verschieden gefärbten Lösungen von Alkalikaseinaten nacheinander in wechselnder Folge in das Fällbad eintreten. Je nach der Schnelligkeit des Wechselns der Strahlen erhält man engere oder weitere Ringe. Man hätte erwarten sollen, daß der zweite Tropfen, der nach dem ersten in das Fällbad eintritt, einfach den ersten Tropfen umschließt, so daß also eine Musterung nachher in der Platte nicht eintreten könnte. Ueberraschenderweise ist der tatsächliche Vorgang aber anders. Es entsteht gleichsam ein halbkugeliges, innen hohles Gebilde, so daß der weitere Zufluß in die zunächst gebildete Höhlung eintritt. Die verschiedenen Schichten diffundieren außerdem etwas, so daß dadurch zart verlaufende Aederungen oder Maserungen entstehen, wie man sie sonst nur bei Naturprodukten sieht. Eine zweite Möglichkeit zur Herstellung von Mustern durch Gießen besteht darin, daß man die verschieden gefärbten Kaseinatlösungen nicht nacheinander, sondern gleichzeitig in die Fällflüssigkeit eintreten läßt. Man führt die verschieden gefärbten Kaseinlösungen in eine gemeinsame Enddüse, aus welcher sie dann gleichzeitig auf denselben Punkt des Fällbades gerichtet werden und hierdurch das gleiche Zentrum bilden. Man kann durch Veränderung der Viskosität der Lösungen ein mehr oder weniger entschiedenes Auseinanderhalten der Lösungen erreichen und dadurch streng getrennte oder ineinander übergehende Wirkungen erzielen. In gleicher Weise lassen sich die fertigen Wirkungen durch Gießen der Lösung auf glatte Platten erzielen. Man läßt, wie oben beschrieben, nacheinander oder nebeneinander die gefärbten Lösungen auf die Platte laufen und nimmt dann die Umsetzung und Härtung mit Formaldehyd und Salzlösung, z. B. Chlorkalzium, vor. K.

D. R.-P. Nr. 264959 vom 21. VII. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß kolloidale Metalle befähigt sind, die Polymerisation von Butadien oder seinen Homologen und Analogen zu Kautschuk bzw. seinen Homologen und Analogen zu beschleunigen. Beispiel 1: 1 Teil kolloidales Quecksilber wird in 100 Teilen Wasser gelöst und die Lösung mit 100 Teilen Isopren unter gelindem Erwärmen geschüttelt. Nach einiger Zeit hat sich das Isopren in Kautschuk verwandelt. Beispiel 2: 20 Teile einer 0,1-prozentigen Lösung von kolloidalem Silber in Isopren werden mit 1000 Teilen Isopren verdünnt und einige Zeit erwärmt. Das gesamte Isopren hat sich dann zu Kautschuk polymerisiert. K.

D. R.-P. Nr. 264 568 vom 25. II. 1913. Isidor Traube in Charlottenburg. Verfahren zur Härtung plastischer Massen aus wasserfreiem Leim, Glyzerin und pulverförmigen Füllmitteln. Es ist bekannt, daß man aus Leim oder Gelatine und Füllmitteln, wie Zinkweiß u. dgl., sehr harte Massen herstellen kann. Diese Massen sind jedoch unzersetzt schmelzbar, wodurch ein Formen durch Guß unmöglich wird. Bekannt ist ferner, daß man durch Zusatz größerer Mengen von Glyzerin zu solchen Massen kautschukartige, elastische Massen erhält, welche sich bei geeigneten Mischungsverhältnissen schmelzen und in Formen gießen lassen. Taucht man nun derartige zu Knöpfen, Schnallen, Schirmgriffen usw. geformte Massen in Methylalkohol ein, so werden die geformten Gegenstände durch die Koagulation der Leimsubstanzen sowie die oberflächliche Auslaugung des Glyzerins mehr oder weniger steinhart. Am schnellsten und besten härten Methylalkohol sowie auch Azeton, doch können auch andere mit Wasser und Glyzerin mischbare und Leim koagulierende Flüssigkeiten, wie beispielsweise Aethylalkohol, verwandt werden. Das Glyzerin kann durch Verdunstung bzw. Sieden der Flüssigkeit wiedergewonnen werden. Die Gegenstände können, soweit sie hohl sind, durch vorheriges Ausgießen mit harten Massen vor Deformation geschützt werden. Man verwendet zweckmäßig Massen, bestehend aus 100 g Gelatine, 80 bis 100 g hochprozentigstem Glyzerin, und je nach der gewünschten Härte wechselnde Mengen pulveriger Zusatzstoffe. K.

D. R.-P. Nr. 264 820 vom 24. III. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren, um das Klebrigwerden bzw. Verharzen der durch Polymerisation von Butadien, seinen Homologen und Analogen, mit Ausnahme des Isoprens, erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern. Es sind Verfahren zur Herstellung von dem Kautschuk nahestehenden Substanzen bekannt bzw. geschützt, die darin bestehen, daß man Butadien, seine Homologen und Analogen mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erhitzt oder der Einwirkung der Metalle der Alkali- oder Erdalkalireihe, ihrer Mischungen, Legierungen oder Amalgame aussetzt, oder aber in der Kälte oder Wärme dem Einfluß organischer Substanzen, wie Stärke, Eiweiß, Harnstoff, Glyzerin und ähnlich sich verhaltender Körper unterwirft. Die danach erhältlichen Massen zeigen sehr oft den Uebelstand, daß nach dem Walzen die sogenannten Felle beim Trocknen an der Luft leicht klebrig werden und teilweise verharzen. Es wurde nun gefunden, daß man diesem Uebelstand dadurch abhelfen kann, daß man die kautschukartigen Substanzen mit alkalisch reagierenden Mitteln behandelt. Beispiel: Die durch Erwärmen von β-γ-Dimethylbutadien in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhaltene kautschukartige Substanz wird zu dünnen Fellen ausgewalzt. Die rein weißen oder mehr oder weniger gefärbten Felle werden danach 24 Stunden in 2-prozentiges Ammoniakwasser gelegt und dann in der üblichen Weise an der Luft oder im Vakuum getrocknet. K.

Britisches Patent Nr. 17 593/1912. Jean Rosen in London. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Perlmutter. Man schichtet abwechselnd dünne Schichten verschiedener Stoffe übereinander und bewirkt dadurch Interferenzlicht. Die eine der Schichten kann z. B. aus Kollodium hergestellt werden und die andere aus einer komplexen Alkalisilikatverbindung. K.

Britisches Patent Nr. 18277/1912. Robert Bolton Ransford in London. Verfahren zur Herstellung von Kaugummi. Man extrahiert mit Hilfe einer alkalischen Lösung aus einem Harz die sauren Bestandteile und mischt alsdann dem gereinigten Harz Kautschuk zu. K.

Britisches Patent Nr. 19927/1912. The British Thomsen-Houston Company Limited in London. Kieselsäurehaltiges Hitzeisoliermaterial. Gequollene (auf 300–400° erhitzte) Alkalisilikate werden mit Säure behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 13248/1912. Armstrong Cork Company in Pittsburg (Penns.) Verfahren zur Herstellung von Hitzeisoliermaterial. Man mischt Diatomeenerde mit einem Erdalkalihydroxyd (gelöschter Kalk) und Asbest zu einer Paste und formt diese. K.

Französisches Patent Nr. 456486. Le Fisc du Protectorat de Cameroun. Verfahren, um die Kautschukproduktion des Parakautschukbaumes „Hevea brasiliensis" zu fördern. Das Verfahren besteht darin, die äußere abgestorbene Rinde dieses Baumes zu entfernen; diese Operation kann nach einiger Zeit wiederholt werden. K.

Französisches Patent Nr. 455004. Collin Malard. Neues industrielles zur Herstellung von Reiseartikeln, Packmaterial usw. geeignetes Produkt. Fibrine in Form von Blättern wird auf eine Unterlage aus Holz, Karton oder dgl. aufgeklebt. K.

Französisches Patent Nr. 456104. Armand Pidoux und Paul de Carsalade. Verfahren zum selbsttätigen Aneinanderfügen von Kautschukteilen. Man bringt auf die zu vereinigenden Kautschukteile ein flüchtiges Lösungsmittel für nichtvulkanisierten Kautschuk, worauf man das Ganze nach dem Zusammenbringen der beiden Teile erwärmt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 60259. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk ähnlichen



Substanz. Eine bis 25° C. abgenommene Fraktion des Benzolverlaufs oder eines ähnlichen, nach bekannten Methoden aus den Kokereigasen erhaltenen Produktes wird nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs mit Natrium allein oder in Gegenwart von Ammoniak in einer solchen Menge behandelt, daß diese die zur Ueberführung der Azetylenkohlenwasserstoffe in ihre Natriumverbindungen erforderliche Menge Alkalimetall übersteigt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 60564. Albert Schleiffer in Wien. Verfahren zur Extraktion von Harzen aus Rohkautschuk durch Behandlung mit Phenol oder Kresolen. (Zusatz zum Patent Nr. 59518.) Man extrahiert Rohkautschuk (Jelutong) mit einem Gemisch von Phenol oder Kresol mit Pyridinbasen. Durch dieses Gemenge wird die Extraktion stark gefordert. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 60261. Otto Kettenbeil in Eisenach. Verfahren zur Herstellung fugenloser Beläge. Die fugenlosen Beläge werden aus Chlormagnesiazement und Füllstoffen (Kork-, Holz-, Schiefermehl, Sägespäne, Asche, Bimssand, Sand, Talkum) Seife und Sulfatlösung mit der Maßgabe hergestellt, daß die Füllstoffe und das Magnesitmehl mit einer Chlormagnesialauge, der Zinksulfat, Essigsäure und Seife beigemischt sind, vermengt werden. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1065038. Miles Franklin Fetty in Kansas City (Kansas). Masse zum Flicken von Reifen. Die Masse besteht aus Asbest, Glukose, Roggenstärke, Balkstärke, Glyzerin, Alkohol und Wasser, die zu einer Flüssigkeit gemischt und in diesem Zustande in die Radreifen eingebracht wird. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. (Schluß.)

Spanien.

Deutchland setzte ab an Kunststoffen nach Spanien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
90	Kampfer	Dz.	127	180	122	144
		Wert	50	65	37	66
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	37	57	227	250
		Wert	23	24	82	100
386	Künstliche Balsame	Dz.	26	28	28	30
		Wert	12	8	8	8
494a b	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt	Dz.	9	16	10	5
		Wert	13	22	15	8
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	52	34	40	39
		Wert	16	12	8	7
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	319	222	212	156
		Wert	71	49	45	34
505a b	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht	Dz.	44	48	57	55
		Wert	10	9	12	12
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	276	373	316	328
		Wert	20	21	16	11
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	53	151	62	20
		Wert	5	11	5	1
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	250	220	215	188
		Wert	22	18	16	14
521b	Gummiwäsche	Dz.	38	33	20	8
		Wert	36	28	12	6
523	Künstliche Blumen	Dz.	22	19	13	24
		Wert	46	39	55	58
601	Elfenbeinplatten od. -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	5	4	8	3
		Wert	20	9	18	7
639a	Zellhorn, Galalith: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	183	264	217	161
		Wert	72	112	98	72
639b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe etc.	Dz.	26	55	29	44
		Wert	12	28	15	23
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	202	131	125	129
		Wert	216	98	100	103
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	74237	57761	25099	28428
		Wert	1400	1137	503	597

Aegypten.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Aegypten:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
205	Kunstbutter	Dz.	237	41	6	33
		Wert	19	4	1	4
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	23	19	11	4
		Wert	15	12	6	4
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	210	153	219	251
		Wert	96	79	79	100
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	119	31	3	15
		Wert	20	5	1	3
523	Künstliche Blumen	Dz.	13	8	19	10
		Wert	16	13	18	12
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	63	54	91	44
		Wert	55	41	73	35

Britisch-Südafrika.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Britisch-Südafrika.

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	70	24	10	4
		Wert	30	11	4	2
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	65	48	26	20
		Wert	51	36	21	16

Britisch-Westafrika.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Britisch-Westafrika:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	38	44	16	33
		Wert	30	33	13	26

Japan.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Japan:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
253b	Sprechmaschinenwalzen, Sprechmaschinenplatten	Dz.	174	66	11	3
		Wert	107	26	4	1
386	Künstliche Balsame	Dz.	28	26	59	86
		Wert	20	7	16	23
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	234	235	435	65
		Wert	203	222	600	104
394b	—: gefärbt:	Dz.	—	—	67	2
		Wert	—	—	112	3
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	35	15	60	68
		Wert	6	2	13	15
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	4177	2081	2209	1955
		Wert	258	111	114	98
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	637	556	752	405
		Wert	49	34	55	29
603	Schildpattplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	9	1	24	71
		Wert	20	1	19	57
639a	Zellhorn, Galalith: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	2224	2577	1866	2487
		Wert	899	1095	840	1119
639b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	221	247	205	215
		Wert	97	123	108	113
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	51	41	131	138
		Wert	37	31	105	110
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	5291	7203	1387	4914
		Wert	106	137	28	130

China.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach China:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	45	166	60	21
		Wert	27	97	22	8
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	241	249	208	120
		Wert	17	12	10	6
639a	Zellhorn, Galalith; rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	130	213	63	113
		Wert	56	91	28	51
639b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	11	24	5	15
		Wert	5	12	3	8
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Wert	24	18	28	38
		Dz.	16	14	22	30

Britisch-Indien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Brit.-Indien:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	164	22	33	31
		Wert	65	11	10	14
253b	Sprechmaschinenwalzen, Sprechmaschinenplatten	Dz.	256	261	281	1616
		Wert	140	118	102	647
386	Künstliche Balsame	Dz.	60	90	89	54
		Wert	17	24	24	15
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressungen	Dz.	42	8	83	—
		Wert	6	1	17	—
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	220	109	106	6
		Wert	33	17	23	1
601	Elfenbeinplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	25	69	39	36
		Wert	108	152	90	83
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	18	19	31	29
		Wert	48	67	112	105
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	289	261	206	140
		Wert	206	196	165	112
650b	Chemisch zubereiteter Holzstoff	Dz.	2006	1194	2227	1774
		Wert	43	24	45	37

Britisch-Malakka.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Britisch-Malakka:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	88	24	43	131
		Wert	44	14	15	52
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	24	23	10	9
		Wert	23	18	8	7

Niederländisch-Indien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Niederländisch-Indien:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	126	138	9	3
		Wert	78	32	5	3
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	228	232	243	189
		Wert	133	155	88	76
521a	Grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	224	208	31	27
		Wert	23	21	7	9
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	211	152	94	55
		Wert	167	114	75	44

Argentinien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Argentinien:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	62	66	52	69
		Wert	26	25	16	31
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	2052	1327	830	692
		Wert	858	665	299	277
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	36	38	33	36
		Wert	61	46	33	41
386	Künstliche Balsame	Dz.	51	62	67	66
		Wert	21	17	18	18
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	304	370	214	167
		Wert	69	79	46	37
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	375	941	973	1210
		Wert	92	206	196	254
505b	—: andere als grobe	Dz.	208	291	46	99
		Wert	44	59	12	26
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	Dz.	310	281	69	45
		Wert	20	15	4	2
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	130	145	224	83
		Wert	10	11	16	5
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	1219	743	280	185
		Wert	112	60	20	13
521b	Gummischuhe	Dz.	60	52	40	14
		Wert	57	46	24	11
521c	Nicht grobe Wachstuch- usw. Waren	Dz.	33	28	16	13
		Wert	14	11	5	6
523	Künstliche Blumen	Dz.	107	70	54	71
		Wert	156	140	100	122
639a	Zellhorn, Galalith: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	162	67	58	68
		Wert	66	28	26	31
639b	—: bearbeitete Platten, Blätter, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	24	16	143	142
		Wert	10	8	75	75
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	915	883	772	753
		Wert	656	661	618	602
650b	Chemisch zubereiteter Holzstoff	Dz.	18654	59823	93137	28598
		Wert	455	1150	1865	601

Chile.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Chile:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	33	26	15	30
		Wert	10	12	5	14
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	59	132	54	45
		Wert	32	51	19	18
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressung	Dz.	42	50	12	32
		Wert	11	8	3	5
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	660	971	625	348
		Wert	121	177	133	77
509	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	255	118	81	45
		Wert	21	9	6	3
521b	Gummischuhe	Dz.	169	69	36	2
		Wert	130	55	22	1
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	174	223	218	115
		Wert	146	167	174	92

Uruguay.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Uruguay:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	65	56	51	50
		Wert	31	32	18	20
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	13	10	4	7
		Wert	14	12	4	8
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	42	39	48	22
		Wert	13	8	10	5
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	53	46	25	—
		Wert	10	8	5	—
505b	—: andere als grobe	Dz.	53	19	—	3
		Wert	11	4	—	1
521b	Gummiwäsche	Dz.	21	7	—	4
		Wert	15	5	—	3
523	Künstliche Blumen	Dz.	54	34	30	35
		Wert	69	46	34	28
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	130	66	116	100
		Wert	91	50	93	80

Brasilien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Brasilien:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	162	212	152	137
		Wert	71	84	46	62
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	2745	1107	561	283
		Wert	1720	767	202	113
386	Künstliche Balsame	Dz.	71	64	81	139
		Wert	40	17	22	37
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	Dz.	3	8	11	5
		Wert	3	9	15	8
394b	—: gefärbt	Dz.	4	9	5	6
		Wert	4	14	8	11
504a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressung	Dz.	52	89	69	65
		Wert	15	30	15	11
504b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	420	452	298	265
		Wert	113	131	63	58
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	204	231	148	145
		Wert	46	58	30	31
505b	—: andere als grobe	Dz.	278	85	60	16
		Wert	67	24	15	4
523	Künstliche Blumen	Dz.	12	12	5	8
		Wert	28	21	11	20
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	440	405	332	270
		Wert	295	304	266	216

Kanada.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Kanada:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
386	Künstliche Balsame	Dz.	293	345	216	204
		Wert	68	94	58	55
523	Künstliche Blumen	Dz.	101	71	90	93
		Wert	195	126	121	80
601	Elfenbeinplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	57	43	26	4
		Wert	422	95	60	9
639b	Zellhorn, Galalith, bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe etc.	Dz.	25	25	32	24
		Wert	9	13	17	13
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	148	123	46	40
		Wert	142	92	37	32



Vereinigte Staaten von Amerika.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach den Vereinigten Staaten von Amerika:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	59	125	173	823
		Wert	20	46	52	375
253b	Sprechmaschinenplatten,	Dz.	105	122	39	32
	Sprechmaschinenwalzen	Wert	52	66	14	13
373	Käsestoffe und Zubereitungen daraus, nicht zum Ge-	Dz.	8512	3746	251	2
	nusse	Wert	875	226	13	0
386	Künstliche Balsame	Dz.	198	173	229	238
		Wert	40	47	62	64
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder	Dz.	1683	2213	2792	2173
	einmal gezwirnt: ungefärbt	Wert	2327	3240	3850	3477
394b	—: gefärbt	Dz.	219	361	1098	995
		Wert	361	523	1838	1791
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht	Dz.	128	156	126	205
	gemacht, grobe	Wert	30	32	25	43
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfar-	Dz.	19607	21878	5895	5372
	big, unbedruckt	Wert	1093	1271	317	269
508b	—: einfarbig, bedruckt	Dz.	223	1005	860	524
		Wert	16	67	17	29
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	6409	8636	11722	11810
		Wert	512	628	849	850
510	Tapeten, Linkrusta aus Linoleum oder ähnlichen Stof-	Dz.	2393	2935	3420	2676
	fen	Wert	135	154	267	254
523	Künstliche Blumen	Dz.	2470	3183	3463	5252
		Wert	3996	5018	5003	5708
639a	Zellhorn, Galalith: rohe	Dz.	78	76	46	80
	Stücke, Blätter, Blöcke etc.	Wert	33	32	21	36
640	Waren aus Zellhorn, Galalith,	Dz.	1416	710	508	513
	anderweit nicht genannt	Wert	1590	532	406	410
650b	Chemisch bereiteter Holz-	Dz.	403913	440140	326275	223686
	stoff	Wert	7235	8317	6532	4697

Bolivien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Bolivien:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
523	Künstliche Blumen	Dz.	11	15	9	12
		Wert	23	22	17	15
640	Waren aus Zellhorn, Galalith,	Dz.	20	16	14	13
	anderweit nicht genannt	Wert	20	12	11	10

Mexiko.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Mexiko.

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	67	114	109	85
		Wert	27	44	33	39
253b	Sprechmaschinenplatten,	Dz.	32	36	16	29
	Sprechmaschinenwalzen	Wert	20	42	6	12
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	15	24	28	26
		Wert	24	29	28	29
386	Künstliche Balsame	Dz.	25	29	42	28
		Wert	11	8	11	8
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder	Dz.	30	22	8	3
	einmal gezwirnt: ungefärbt	Wert	36	30	11	5
394b	—: gefärbt	Dz.	7	11	6	—
		Wert	10	17	10	—
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	Dz.	13	9	1	—
		Wert	19	13	2	—
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt,	Dz.	105	107	95	111
	Ledertuch	Wert	22	23	20	24
505a b	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht	Dz.	207	129	45	8
	gemacht	Wert	185	36	10	2
523	Künstliche Blumen	Dz.	13	7	8	7
		Wert	16	8	9	10
640	Waren aus Zellhorn, Galalith,	Dz.	239	293	170	250
	anderweit nicht genannt	Wert	198	220	136	200
650b	Chemisch bereiteter Holz-	Dz.	7097	8123	6579	18404
	stoff	Wert	169	177	132	386

Kuba.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Kuba:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
217	Chemisch zubereitete Nähr-	Dz.	15	16	8	3
	mittel	Wert	6	12	4	3
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt;	Dz.	58	104	102	64
	Ledertuch	Wert	13	22	22	14
523	Künstliche Blumen	Dz.	14	12	14	14
		Wert	29	20	19	16
640	Waren aus Zellhorn, Galalith,	Dz.	35	29	18	25
	anderweit nicht genannt	Wert	22	22	14	20

Australischer Bund.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach dem Australischen Bund:

Stat.-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
253b	Sprechmaschinenplatten,	Dz.	82	15	3	320
	Sprechmaschinenwalzen	Wert	34	6	1	128
509	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse mehrfarbig,	Dz.	376	333	420	358
	auch bedruckt	Wert	35	28	30	26
523	Künstliche Blumen	Dz.	132	105	94	78
		Wert	210	161	131	98
640	Waren ans Zellhorn, Galalith,	Dz.	169	153	89	86
	anderweit nicht genannt	Wert	121	115	71	69

J. B.

Technische Notizen.

Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen in konzentrierter Salzsäure. Von Prof. Dr. Richard Willstädter in Berlin-Dahlem, Thielallee 63. (Deutsche Patentanmeldung W. 42345, Klasse 29b. Eingereicht am 24. Mai 1913, ausgelegt am 29. September 1913.

Es ist seit langem festgestellt, daß konzentriierte Salzsäure Zellulose zu lösen vermag. G. G. Schwalbe führt in dem Werke: „Die Chemie der Zellulose" Seite 69 an: Es ist aus der Laboratoriumspraxis zur Genüge bekannt, daß Filtrierpapier, also Zellulose, der Wirkung rauchender Salzsäure nicht lange widersteht, sondern allmählich durch Zerfall der Fasern in Breiform übergeht und sich teilweise löst." Und weiter unten: „Bei starker Salzsäure ist der Angriff wohl noch viel beträchtlicher. Enthält die Salzsäure Chlorzink, so findet reichliche Lösung der Zellulose statt." Diese Kenntnis von der Löslichkeit der Zellulose in rauchender Salzsäure läßt sich bis zum Jahre 1856 zurückverfolgen, in welchem A. Béchamp (Compt rend. 42, 1210) veröffentlicht hat, daß die konzentrierten Säuren wie Chlorwasserstoffsäure Baumwolle lösen, nachdem sie diese in eine breiartige Masse verwandelt haben. In seinen späteren Untersuchungen über optische Aktivität hat Béchamp (Compt. rend. 99, 1027, 1122; 100, 279, 368) zum Lösen in Salzsäure die Fällung verwendet, welche man aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung mit Essigsäure erhält.

Dennoch ist die konzentrierte Salzsäure als Lösungsmittel für Zellulose unbrauchbar geclieben, weil die rauchende Säure des Handels (von 37 bis gegen 38% HCl) bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und schwierig einwirkt, z. B. bewirkt die rauchende Salzsäure von 37,6% bei eintägiger Einwirkung unter Schütteln Zerfaserung und Gelatinierung der Zellulose und Lösung eines Teiles.

Ich habe nun gefunden, daß Salzsäuren von ungewöhnlich hoher Konzentration, die sich zwar nicht im Handel befinden, aber durch Aufbesserung der technischen Sorten mit Chlorwasserstoff bei niedriger Temperatur gewonnen werden können, ein wesentlich anderes Verhalten gegen die Zellulosen und die Zellulose enthaltenden Stoffe zeigen. Es ist mir mit den hochkonzentrierten Säuren gelungen, sehr rasch und reichlich Zellulose, Hydro-, Hydrat- und Oxyzellulosen sowie Zellulose, die in gebundener Form vorliegt, in Lösung zu bringen; aus Holz und anderen zellulosehaltigen Materialien wird nämlich ungefähr ebenso rasch und vollständig die Zellulose herausgelöst. Die geeigneten Säuren z. B. von 40,8 und 41,4% Chlorwasserstoff liefern 12 und 15prozentige Zelluloselösungen oder homogene Mischungen mit Zellulose. Die Grenze der Anwendbarkeit finde ich also jenseits des Prozentgehaltes unserer üblichen rauchenden Salzsäuren, nämlich beim spezifischen Gewicht 1,199 (15°), das ist bei einem Prozentgehalt von 38,9; gut geeignet sind erst Säuren mit mindestens 39,5% HCl.

Die Chlorwasserstoffsäure wirkt bei niedriger und gewöhnlicher Temperatur nur ziemlich langsam hydrolytisch abbauend auf die Zellulose ein. Daher läßt sich die Polyose durch Absaugen von Chlorwasserstoff mit oder ohne Verdünnen oder unmittelbar durch Ver-



dünnen z. B. mit Alkoholen, Wasser, Salzlösungen, verdünnten Säuren oder Alkalien, als elastische oder gelatinöse Masse ausfällen oder sie läßt sich beim Auspressen durch Düsen in Fadenform bringen. Die Lösungen sind geeignet zur Zellstoffgewinnung, zur Darstellung von Zelluloseestern und zur Herstellung elastischer Massen, für Films, Ersatzmittel von Seide u. dgl.

Beispiele:

I.: 1 Teil Baumwolle wurde mit 12 bis 15 Teilen Salzsäure (Dichte 1,209 bei 15°) bei 15° kurze Zeit geknetet, bis rückstandslos eine viskose Flüssigkeit entstanden ist. Daraus wird das Chlorwasserstoffgas (zusammen mit Luftblasen) zum großen Teil abgesaugt und wiedergewonnen. Sodann preßt man die Lösung durch Düsen in Wasser als Koagulationsflüssigkeit.

II.: 1 Teil Zellstoff wird mit 6 bis 8 Teilen Salzsäure (Dichte 1,212 bei 15°) in einem Knetapparat zu einer fast klaren, viskösen Masse angeteigt und zur Verminderung der Viskosität kurze Zeit stehen gelassen. Dann erfolgt nach bekannten Verfahren die Koagulation des Kolloids.

III.: 1 Teil feines Holzmehl wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Teilen Salzsäure (Dichte 1,212 bei 15°) eine halbe Stunde lang verrührt, sodann eine Viertel- bis halbe Stunde stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird darauf von unlöslichem Lignin abfiltriert und gefällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen in konzentrierter Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß zum Lösen Salzsäure höherer Konzentration als 39% Anwendung findet.

Herstellung von haltbaren Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen. Theodor Eck in Lodz (Deutsche Patent-Anmeldung E. 18037, Klasse 29b vom 3. Mai 1912). Die bis jetzt bekannten Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide mit Hilfe von Kupferoxydammoniak-Zelluloselösung haben in der Ausführung mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen; namentlich ist es noch nicht gelungen, nach diesem Verfahren Kunstseide von solch feinem Titer herzustellen, wie er nach dem Kollodium- und Viskoseverfahren möglich ist. Die Ursache, welche diesem Uebelstande zugrunde liegt, ist darin zu suchen, daß die nach den bekannten Verfahren gebildeten Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen stets größere oder geringere Mengen von ungelöstem Kupferoxydhydrat oder Kupferoxydul enthalten, welche Kupferverbindungen sich während des Lösungsprozesses der Zellulose bei gewöhnlicher Temperatur in reichlichen, bei niedriger Temperatur in geringeren Mengen von Kupferammoniak ausscheiden und zwar in so feiner Verteilung, daß sie selbst durch feinste Filter nicht gänzlich zu entfernen sind, beim Spinnen sich an den Düsenöffnungen zusammenballen und sie gänzlich oder teilweise verstopfen, wodurch der Faden häufig reißt. Die Düsenöffnungen müssen daher entsprechend weit sein, womit aber sehr feine Einzelfäden nicht gesponnen werden können. Um die Ausscheidung unlöslicher Kupfersalze aus Kupferoxydammoniaklösung und während der Auflösung der Zellulose in dieser zu verhindern, hat man vorgeschlagen, bei niedriger Temperatur zu arbeiten und es gelingt unter 5° C. Kupferoxydammoniak eine gewisse Zeit haltbar zu machen, jedoch während des Lösungsvorganges der Baumwolle bei dieser Temperatur scheidet sich dennoch eine geringe Menge unlöslicher Kupfersalze aus. Sodann wurden chemische Mittel zur Verhinderung von Ausscheidungen vorgeschlagen; die meisten der vorgeschlagenen Mittel beeinträchtigen aber eine vollkommene Lösung der Zellulose, wenn sie vor Zugabe dieser der Kupferoxydammoniaklösung beigefügt werden. Enthält das Kupferoxydammoniak z. B. Glyzerin, Dextrin oder Zucker, so fällt die Zelluloselösung nicht homogen aus, bleibt gelatinös und ist unverspinnbar; es genügt schon 1 g Glyzerin auf 1 Kilo Kupferoxydammoniak, um eine glatte Lösung der Zellulose zu verhindern. Es hat sich nun die überraschende Tatsache ergeben, daß wasserlösliche Ester des Glyzerins oder des Glycols vorzügliche Mittel sind, die Ausscheidung von unlöslichen Kupferverbindungen aus Kupferoxydammoniak während des Lösungsprozesses nicht nur in der Kälte, sondern auch bei einer Temperatur bis zu 25° C. gänzlich zu verhindern und es werden selbst bei Gegenwart von größeren Mengen genannter Ester homogene und ausgezeichnet verspinnbare Lösungen erhalten. Am geeignetsten für diesen Zweck erweisen sich die Essigsäure- oder Ameisensäureester des Glyzerins, die Azetine oder das Diformin. Bei Zugabe von größeren Mengen z. B. 15—30 pCt. vom Gewicht der Baumwolle wird die gelöste Zellulose auch vor der Oxydation durch das Kupferoxydammoniak geschützt; ferner zeigt es sich auch, daß der gewonnene Faden besonders in nassem Zustande höhere Festigkeit besitzt. Beispiel: 24 kg schwefelsaures Kupfer werden mittels 60 kg heißen Wassers gelöst und die Lösung abgekühlt; zur Ausfüllung von basischem Kupfersulfat wird eine Mischung von 16,4 kg Natronlauge 38° Bé und 50 kg Wasser in obige Lösung eingerührt. Nachdem das basische Kupfersulfat mehrere Male gewaschen wurde, wird in die dicke, vom überschüssigen Wasser befreite Paste 1,200 kg Azetin oder Diformin oder ein anderer Glyzerinester eingerührt und die Paste mittels 64 kg Ammoniakwasser 25-prozentig in Lösung gebracht. Nachdem das basische Kupfersulfat vollkommen in Lösung gegangen ist, was bei Gegenwart von Glyzerinester leicht geschieht, wird die Lösung mit Wasser auf 160 kg eingestellt und 7,5 kg Natronlauge 38° Bé zur Ueberführung der ammoniakalischen Lösung des basischen Kupfersulfats in Kupferoxydammoniak zugegeben. In diese fertige Kupferoxydammoniaklösung werden nun 10 kg gut aufgeschlossene und gebleichte Baumwolle eingetragen und in einem luftdicht verschließbaren Kessel 4—5 Stunden gerührt, worauf vollkommene und klare Lösung erfolgt, welche selbst nach monatelangem Stehen kein Kupferhydrat oder Kupferoxydul ausscheidet. Das Azetin kann auch unmittelbar vor Zugabe der Baumwolle dem fertigen Kupferoxydammoniak zugesetzt werden. Die Herstellung des Kupferoxydammoniaks kann für vorliegenden Zweck nach jeder anderen Methode erfolgen. Patent-Anspruch: Herstellung von haltbaren Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen, welche frei von ungelösten Kupferverbindungen sind und deren gelöste Zellulose gegen Oxydation durch das Kupferoxydammoniak geschützt ist, darin gekennzeichnet, daß die Zellulose bei Gegenwart von löslichen Glyzerin- oder Glykolestern, im besonderen von Azetinen oder Diformin, in Kupferoxydammoniak in der Kälte oder bei höherer Temperatur gelöst wird.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

29b. W. 42345. Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen in konzentrierter Salzsäure. — Dr. Richard Willstätter, Berlin-Dahlem. — 24. V. 13.

39b. B. 70338. Verfahren zur Darstellung von kautschukartigen Substanzen; Zus. z. Anm. B. 68692. — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 22. I. 13.

39b. B. 71109. Verfahren zur Herstellung von in der Wärme plastischen, biegsamen und beliebig formbaren, transparenten Massen. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue bei Stettin, und Dr. E. Bronnert, Dornach i. E. — 30. I. 13.

39b. C. 22628. Verfahren zur Polymerisation von unreinem Isopren und Homologen, die mit ungesättigten Verbindungen verunreinigt sind, die keine konjugierten Doppelbindungen enthalten; Zus. z. Anm. C. 20689. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) Berlin u. Dr. Ossian Aschan, Helsingfors. — 15. V. 12.

39a. G. 34280. Vulkanisieren von ungleich starken Gummigegenständen. — Th. Gare in New Brighton, England. — 15. V. 11.

Erteilungen:

12o. 266402. Verfahren zur Herstellung von Isopren und seinen Homologen aus Dipenten, seinen Isomeren und Homologen. — Dr. Iwan Ostromißlensky u. Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr", Moskau. — 10. I. 12.

12o. 266403. Verfahren zur Herstellung von Isopren. — Court Groß, Kristiania. — 6. VII. 12.

29a. 266140. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer Fadenmasse aus künstlicher Seide. — Paul Girard, Lyon, Frankr. — 21. II. 12.

39a. 266359. Stanze zur Herstellung von zwei Kämmen aus einer Platte aus Zelluloid oder ähnlichem Stoffe. — Erste Prager Zelluloid-Kammwarenfabrik Brüder Lux, Prag. — 22. XI. 11.

39b. 266153. Verfahren, um das Klebrigwerden bzw. Verharzen der durch Polymerisation von Butadien, seinen Homologen und Analogen erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern; Zus. z. Pat. 264820. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln u. Elberfeld. — 26. V. 12.

77h. 266384. Ballonstoff mit Zellulosedichtung. — Heinrich Dittmar, München. — 15. VIII. 11.

22h. 266600. Zelluloseformiatlösungen. — Internationale Zellulose-Ester-Ges. in Sydowsaue. — 5. VII. 12.

39b. 266618. (Zus. zu 255680). Dem Hartgummi nahestehendes Produkt. — Farbenfabriken Bayer in Elberfeld. — 16. XI. 12.

39b. 266619. (Zus. zu 265221). Beschleunigung der Vulkanisation von Kautschuken. — Farbenfabriken Bayer in Elberfeld. — 25. XII. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. November 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | **3. Jahrgang Nr. 21**

Synthetische Gerbstoffe.

Von Ing.-Chem. G. Grasser-Graz.

In den letzten Jahren haben sich namhafte Forscher der organisch-chemischen Richtung damit beschäftigt, einiges Licht in das Wesen des Chemismus der Gerbstoffe zu bringen, und sind vor allen M. Nierenstein, K. Feist, J. Herzig, C. Biddle, W. Kelley, K. Freudenberg und E. Fischer zu nennen. Besonders haben es sich die beiden Letztgenannten zur Aufgabe gemacht, durch Synthese tanninähnliche Stoffe herzustellen, und gelang ihnen tatsächlich, in der Pentagalloyl-Glukose[1]) einen in vieler Beziehung dem Tannin entsprechenden einheitlichen Körper so zu synthetisieren. Da aber einerseits das Tannin als einfachster Gerbstoff in seinem molekularen Bau weit von den anderen noch in der Natur vorkommenden Gerbstoffen entfernt ist und daher keine Bedeutung als technisch verwertbares Gerbmaterial besitzt, andererseits aber selbst die Synthese dieser einfachsten Tannine sich technisch schon sehr schwierig und kostspielig gestaltet, so war es wohl voraussichtlich, daß dieser Weg nicht so bald auf technische Erfolge rechnen dürfe.

Die so große Wichtigkeit der technischen Gerbprodukte hatte es jedoch zur Folge, daß man bestrebt war, den zweiten möglichen Weg der Synthese zu betreten. Dieser geht darauf aus, Naturstoffe, deren Konstitution unbekannt ist, durch chemischen Aufbau derart nachzuahmen, daß die so erhaltenen Kunstprodukte chemisch und physikalisch den Naturprodukten völlig gleich sind und als deren Ersatzprodukte in jeder Hinsicht gelten können.

Auf diese Art gelang es zuerst dem verdienstvollen Gerbereichemiker Prof. Edmund Stiasny in Leeds, Gerbstoffe herzustellen, die in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten mit den natürlichen Gerbstoffen weitgehendste Analogien aufweisen. Grundlegend für diese Synthesen war die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenolsulfosäure, durch welche zuerst Schiff[2]) Produkte erhielt, die einige Gerbstoffreaktionen aufweisen, jedoch bei der Einwirkung auf die tierische Haut ein nach dem Trocknen brüchiges Leder ergaben.

Stiasny stellte nun zuerst fest, daß die Kondensationsprodukte von Kresolsulfosäuren, die aus diesen durch Erhitzen unter Wasserabspaltung erhalten werden, wesentlich bessere gerbende Eigenschaften aufweisen. Die technische Durchführung dieser Kondensation ist sehr einfach und wird z. B. durch vierstündiges Erhitzen von annähernd gleichen Gewichtsteilen o-Kresolsulfosäure und Phosphoroxychlorid auf ca. 60° C, Abdestillieren des überschüssigen Phosphoroxychlorids unter vermindertem Druck und Waschen mit verdünnter Salzsäure ein Produkt von sehr guter Gerbkraft erhalten. Dieses stellt eine syrupöse, in Wasser sehr leicht und vollständig klar lösliche Substanz vor, deren Alkalisalze amorph und in Wasser leicht löslich sind.

Ein weiterer Schritt in der Herstellung künstlicher Gerbmittel war damit getan, daß die erwähnten Kresol-Kondensationsprodukte unter Anwendung von Formaldehyd in Reaktion gebracht wurden. Dieser Prozeß war für die Darstellung löslicher Gerbstoffe insofern von Interesse, als man bisher auf diese Art nur wasser- und alkaliunlösliche Kondensationsprodukte erhielt, die als sog. Bakelite in der Industrie künstlicher Harze eine gewisse Rolle spielen. Solche wasserlösliche Reaktionsprodukte erhält man z. B. aus den Kresolsulfosäure-Kondensationsprodukten durch Behandeln mit Formaldehyd und neutralem Sulfit und führt dieser Prozeß glatt zu hochkonzentrierten Lösungen, welche man als solche oder nach Neutralisation durch Eindampfen erhalten kann, die zufolge der reduzierenden Eigenschaft der vorhandenen schwefligen Säure auch nach dem Eindampfen ein hellfarbiges Gerbmaterial liefern.

Die Einfachheit des Darstellungsprozesses erlaubte ohne weiteres seine technische Ausnutzbarkeit und erbot sich die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. zur Fabrikation des neuen synthetischen Gerbstoffes. Dieses Werk bringt ihn seit Jahresfrist unter dem Namen „Neradol D“

[1]) B. 45 (1912) S. 915.
[2]) Ann. 178, 173.

in den Handel und stellt dasselbe eine dickflüssige Masse von ca. 33° Bé vor, deren Geruch schwach an Phenol, aber im übrigen Aussehen sehr an die bekannten anderen vegetabilischen Gerbextrakte erinnert. Das Neradol D ist in Wasser in jedem Verhältnisse vollständig klar löslich, dagegen in allen anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich mit Ausnahme von Alkohol, Eisessig und Essigäther, welche das Neradol D bis auf den Gehalt an anorganischen Bestandteilen lösen. Letztere rühren von der Neutralisation des Reaktionsproduktes her und stellen vorwiegend schwefelsaures Natrium vor.

Die wässerige Neradol-Lösung zeigt in ihrem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit vegetabilischen Gerbbrühen und verhält sich gegen nachgenannte Reagentien wie folgt:
Methylorange: sauer reagierend,
Baryumchlorid: weiße, in HNO_3 unlösliche Fällung,
Eisensalze: tiefblaue Färbung,
Gelatine: flockige Fällung,
salzsaures Anilin: weiße Fällung,
basische Teerfarbstoffe: Fällung.

Gegen Salzsäure-Formaldehyd (Stiasnys Reaktion), Bromwasser und Jodwasser zeigt Neradol keine Reaktion, dagegen spricht obiges Verhalten gegen Eisensalze und Gelatine für Stoffe von größter Ähnlichkeit mit den natürlichen Pflanzengerbstoffen.

Auffällig ist der positive Ausfall der Procter-Hirstschen Reaktion mit salzsaurem Anilin bei Neradol D, trotzdem darin keine Spur von Lignin oder zelluloseähnlichen Stoffen vorhanden ist.

Die quantitative Analyse des Neradols, die gemäß der Vorschrift des J.V.L.J.C. nach der Schüttelmethode mit schwach chromiertem Hautpulver ausgeführt wurde, ergab folgende Werte[1]:

Wasser	34,5 %,
Gerbende Stoffe	32,5 %,
Lösliche Nichtgerbstoffe	33,0 %,
Unlösliches	0,0 %,
Asche (Na_2SO_4)	17,4 %,
Freie Sulfosäuren	4,3 %.

Die als freie Sulfosäure vorhandene Gerbsäure (Neradolsäure) läßt sich durch Alkalien absättigen und ergibt als neutrales Salz eine Substanz ohne Gerbwirkung. Es ist dieser Punkt von besonderer Wichtigkeit für die technische Ausnutzbarkeit des Gerbmittels und soll später darauf zurückgekommen werden.

Gerbversuche, die mit Neradol angestellt wurden, ergaben durch Einhängen einer Oberlederblöße in eine 2° Bé starke Neradolbrühe in vier Tagen ein durchgegerbtes Leder von fast rein weißer Farbe, ähnlich dem alaungaren Leder. Dieses neradolgare Leder fiel durch besondere Zähigkeit der Faser wie durch die Fähigkeit, viel größere Fettmengen zu absorbieren, auf, ohne daß ein solch stark mit Fett überladenes Leder (ca. 35 %) sich als überfettet zeigte.

Die Analyse des rein neradolgaren, nicht künstlich gefetteten Leders ergab folgende Werte[2]:

Wassergehalt	15,53 %,
Aschegehalt	0,93 %,
Natürl. Fettgehalt	1,26 %,
Auswaschbare Stoffe	0,00 %,
Ledersubstanz: Gerbstoff	36,92 %,
Ledersubstanz: Hautsubstanz	45,36 %,
	100,00 %.
Rendementszahl	220
Durchgerbungszahl	81,4
Spezifisches Gewicht	0,642.

[1]) Grasser: Collegium 1913, Nr. 520, S. 415.
[2]) Grasser: Collegium 1913, Nr. 521, S. 481.

Genannte Zahlen beweisen, daß selbst dieser theoretische Gerbversuch mit reinem Neradol ein Leder ergab, dessen Analysen-Resultate ganz innerhalb der üblichen Werte liegen. Trotz des hohen Aschegehaltes von 17,4 % im Neradol gehen diese mineralischen Stoffe doch nicht ins Leder über, welches den für lohgare Leder üblichen Wert von 0,93 % Asche aufwies.

Bezüglich der Analyse mit Neradol gegerbter Leder ist es von Wichtigkeit, hervorzuheben, daß nach den üblichen Untersuchungsmethoden ein höherer Schwefelsäuregehalt gefunden wird, als es der Tatsache entspricht. Alle uns jetzt bekannten Schwefelsäure-Bestimmungsmethoden für Leder fußen darauf, daß nach Veraschung desselben die gebildeten Sulfate als Maß der vorhandenen freien Schwefelsäure derart angesehen werden, daß die den vorhandenen Basen und der Hautsubstanz entsprechende Säure bzw. der Schwefel vom obigen Werte in Abzug gebracht werden. Nun enthält das Neradol als Gerbstoff eine Sulfosäure, welche durch alle wie geschildert arbeitenden Methoden als freie Schwefelsäure bestimmt wird, trotzdem das mit Neradol gegerbte Leder keine freie Schwefelsäure enthält.

Von besonderer technischer Wichtigkeit ist das gute Mischbarkeitsverhältnis des Neradols mit allen anderen vegetabilischen Gerbbrühen, welche mit Neradol nicht nur keine Fällung, sondern sogar eine Zunahme der Löslichkeit der schwerlöslichen Phlobaphene erfahren.

Am auffallendsten ist dieses Verhalten gegenüber Mischungen von vegetabilischen Gerbbrühen mit Sulfitzellulose-Extrakt, welcher nach den Untersuchungen Yocum's und Faust's[1]) alle vegetabilischen Gerbstoffe mit Ausnahme des Quebrachos durch teilweise Fällung entwertet. Versetzt man nun eine solche vegetabilische Gerbbrühe vorher mit Neradol und nunmehr mit Sulfitzellulose-Extrakt, so hindert ersteres größtenteils die ausfällende Wirkung der Sulfitzellulose.

Bringt man z. B. Quebrachoextrakt mit Neradol zusammen, so erfahren die Phlobaphene des ersteren eine ebenso gute Auflösung[2]), als dies durch die Behandlung mit Sulfit und Bisulfit der Fall ist, welch letztere die sog. kaltwasserlöslichen Extrakte liefern. Wenn auch die mit Sulfit vorbehandelten und mit Neradol versetzten Quebrachoextrakte in kaltem Wasser nicht so gut löslich sind, als es bei den auch mit Bisulfit behandelten der Fall ist, so ist doch der Gerbwert der Neradol-Quebrachoextrakte ein weit höherer als jener der mineralstoffreichen, kaltlöslichen Quebrachoextrakte.

Diese gut lösende Eigenschaft des Neradols gegenüber anderen vegetabilischen Gerbstoffen kann praktisch auch dadurch verwertet werden, daß man lohgare Leder durch Behandeln mit einer Neradollösung aufhellt, indem die das Leder dunkel färbenden, an der Oberfläche desselben vorhandenen Gerbstoffe weggelöst werden, ohne daß aber die Lederfaser auch nur auf das geringste angegriffen wird, gegenüber der bekannten Säurebleiche.

Bezüglich der Anwendungsmöglichkeit des Neradols sei erwähnt, daß dieses sowohl als Angerbestoff für sich oder gemischt mit anderen wie auch als Ausgerbestoff verwendbar ist.

Als Angerbestoff für leichte Oberleder eignet sich besonders eine 4—5° Barkometer starke Neradollösung, in der die entkalkten und gebeizten Blößen 24 Stunden belassen werden und aus der sie nach

[1]) Collegium 1912, S. 227.
[2]) Grasser: Collegium 1913, Nr. 521, S. 478.



dieser Zeit mit guter Oberflächenangerbung kommen. Läßt man hernach einen vierstufigen Farbengang einer vegetabilischen Brühe von den Stärken 9, 15, 24 und 33° Barkometer folgen, welcher je eine zweigradige Neradol-Verstärkung bekommen hat, so kann in diesem Gange in der Zeit von viermal zwei Tagen, also in insgesamt neun Tagen die Gerbung beendet werden. Abgesehen von der großen Zeitersparnis, die diese kombinierte Neradolgerbung erlaubt, besitzt das so hergestellte Leder neben der hellen Lederfarbe noch eine sonst nicht erreichbare Zähigkeit der Faser und große Aufnahmefähigkeit für Fett, welch letzteres ein hohes Rendement zur Folge hat. Einen besonderen Vorteil bietet diese gesonderte Neradol-Angerbung in der ersten Farbe noch damit, daß diese Neradolbrühe sehr lange ohne Wechsel benutzbar ist und täglich nur eine der Gerbstoffentnahme entsprechende Zubesserung mit Neradol verlangt. Allerdings bedingt der geringe Säuregehalt des Neradols ganz kalkfreie Häute und wird man daher in der Praxis im Falle einer zu vorzeitigen Neutralisation der Neradolsäure dadurch leicht abhelfen können, daß man von Zeit zu Zeit einen künstlichen Zusatz von Säure, z. B. von Milch-, Ameisen- oder Essigsäure macht. Eine solche jeweils künstlich mit Säure regenerierte Brühe ist monatelang verwendbar und verbilligt das Angerbeverfahren wesentlich, zudem man andererseits z. B. bei Verwendung von hellfarbigen Gambierbrühen diese stets nach 5—6 maligem Gebrauche außer Verwendung setzen muß, trotzdem dieselben noch meistens 0,9—1,0% gerbende Stoffe enthalten.

Bei der Mannigfaltigkeit der heute verwendeten Gerbmaterialien ist Neradol als Angerbestoff insofern von besonderem Vorteile, als die mit ihm erwirkte Oberflächenangerbung eine helle Lederfarbe sichert, auch dann, wenn hernach dunkel- oder mißfarbige Gerbstoffe, wie Quebracho und Mangrove, folgen.

Sehr interessante Resultate ergaben die Versuche, neradolangegerbte Blößen in verschiedenen Gerbstoffextrakten auszugerben, wobei besonders bei Quebracho und Mangrove eine bedeutende Aufhellung, bei Kastanie, Sumach, Algarobilla, Dividivi und Gambier eine sehr schöne, viel hellere Nuance in der Lederfarbe erzielt wurde.

In jenen Fällen, wo die Angerbung von Oberledern aus irgendwelchen Gründen nicht mit reiner Neradolbrühe aufgenommen werden kann, stellt sich ein Zusatz von 5% Neradol auf 100 kg Blöße berechnet zu den vegetabilischen Angerbebrühen sehr vorteilhaft, indem auch in diesem Falle eine wesentliche Aufhellung der Farbe, Stärkung der Faser und Abkürzung der Gerbdauer resultiert.

Für die Gerbung der Unterleder ist das Neradol in mehrfacher Hinsicht von besonderem Vorteile, indem es dort sowohl in der Angerbung als auch Ausgerbung in Kombination mit Extrakten seine beste Verwendung finden kann. Die heutige Schwerleder-Industrie bedient sich neben der durch Extraktion hergestellten Brühe vornehmlich der kaltlöslichen Quebrachoextrakte, die durch Behandeln der argentinischen Rohextrakte mit Sulfit und Bisulfit leicht herstellbar sind. Da jedoch dieser Löseprozeß ca. 2% Sulfit und 4% Bisulfit verlangt und diese größeren Mengen mineralischer Substanzen eine gute Löslichkeit der Extrakte und dadurch auch eine etwas verminderte Gerbkraft bedingen, so ist der mögliche Ersatz des Bisulfits durch Neradol eine willkommene Neuerung in der Herstellung löslicher Extrakte. Man erhält auf diese Art unter Anwendung von 5% Neradol Extrakte von besonderer Gerbwirkung, die nicht vollständig klare Gerbbrühen ergeben, aber eben dadurch gerbereitechnisch besser ausnutzbar sind, abgesehen von der Gegenwart des Neradols, welches als rascher Angerbestoff eine erhöhte Aufnahmefähigkeit auch für die anderen Gerbstoffe zur Folge hat. Man ist also mit Hilfe dieser kombinierten Quebracho-Neradol-Extrakte in der Lage, sich aus den verhältnismäßig schwachen Extraktionsbrühen sowohl alle Stärken der Angerbebrühen als auch besonders die extraktreichen Flotten, Nachgerbbrühen und Faßgerbextrakte herzustellen, wobei besonders die letztgenannten Arten der Extraktausgerbung einen nicht klarlöslichen Gerbstoff verlangen und die geschilderte Arbeitsweise also durch die alleinige Herstellung eines für alle Zwecke tauglichen Extraktes bedeutend vereinfacht wird.

Die vorstehende kurze Skizzierung der vorläufig bekannt gewordenen Anwendungsmöglichkeiten des Neradols zeigt bereits dessen enorme Bedeutung für die moderne Gerbindustrie und läßt ohne weiteres erkennen, daß diesem synthetischen Gerbstoff nicht nur alle möglichen bekannten Wege der heutigen Gerbart erschlossen werden, sondern daß derselbe berufen sein wird, in der Lederfabrikation neue Probleme zu lösen, die mit den althergebrachten vegetabilischen und mineralischen Gerbmaterialien unausführbar waren.

Glasersatz.

Von Dr. A. von Unruh-Berlin.

Trotzdem das Glas ein industrielles Produkt darstellt, das im Laufe der Zeit eine weitgehende Vervollkommnung seiner Eigenschaften erfahren hat und infolge seiner Massenproduktion und seines billigen Preises von keinem anderen Material übertroffen werden kann, so stellt die Technik dennoch für viele Zwecke dem Glase fehlende und durch dieses nicht zu ersetzende Anforderungen. Daher ist die Nachfrage nach einem Glasersatz, nach einem Produkt, welches die guten Eigenschaften des Glases mit seinen fehlenden möglichst gepaart enthält, für besondere Verwendungsgebiete ziemlich häufig. Bei allen seinen Vorzügen, seiner Indifferenz gegen atmosphärische Einflüsse und chemische Agentien, seiner Bearbeitungs- und Verarbeitungsfähigkeit für die mannigfachsten Zwecke, seiner Transparenz, Isolierfähigkeit gegen Elektrizität, Nichtbrennbarkeit, Billigkeit etc. läßt das Glas manche wertvollen Eigenschaften anderer Kunst- und Naturprodukte vermissen. Es fehlen ihm z. B. Biegsamkeit, Geschmeidigkeit und Elastizität Bruchfestigkeit, Schwerschmelzbarkeit und Immunität, gegen plötzliche und schroffe Temperaturwechsel, welche Eigenschaften sich in den zur Anwendung kommenden Ersatzstoffen mehr oder weniger wiederfinden.

In der Technik versteht man unter Glas ein zusammengeschmolzenes Gemisch einer feuerfesten Säure, zumeist Kieselsäure, seltener Borsäure, Phosphorsäure etc. mit wenigstens zwei basischen Bestandteilen, und zwar nimmt man als Normalzusammensetzung guter Alkali-Kalkgläser eine Verbindung von je 1 Aq. Alkali und Kalk auf 6 Aq. Kieselsäure an.[1]) Allgemein läßt sich die Zusammensetzung der gebräuchlichsten Glassorten, von denen man als Hauptbedingung Durchsichtigkeit und

[1]) Dammer, chem. Technol. der Neuzeit 1910, Bd. I S. 804.



Durchscheinen verlangt, durch die Formel x K_2O (oder x Na_2O) + y CaO + n SiO_2 ausdrücken.[2]) Ein größerer Alkaligehalt muß durch vermehrten Kieselsäurezusatz ausgeglichen werden, da ein Ueberschuß an Alkalien „kranke" Gläser liefert. In Bleigläsern ist der Kalk durch Bleioxyd und in den Barytgläsern das Blei durch Barium ersetzt. Daneben kommen mannigfache Abänderungen vor, die Zusammensetzung und damit zusammenhängenden Eigensckaften der Gläser variieren. Die Firma Schott & Gen. in Jena hat sich durch die Fabrikation derartiger Glassorten, die sich besonders durch ihre Widerstandsfähigkeit und optische Verwertbarkeit auszeichnen, einen hervorragenden Namen erworben. Im allgemeinen erfüllen die nach obigen Verhältnissen hergestellten Gläser die meisten der an sie gestellten Anforderungen. Dennoch ist die Technik stets bemüht, diesen in noch weit höherem Maße zu entsprechen, und es ist ihr auch hier gelungen, die weitgehendsten Wünsche durch Herstellung von Ersatzmitteln des Glases, die dessen Eigenschaften bisweilen weit übertreffen, zu erfüllen.

Nach der oben angeführten chemischen Definition des Glases müssen alle anderen nicht in deren Rahmen fallenden Produkte oder Kompositionen als Glasersatzmittel aufgefaßt werden, auch wenn sie sich äußerlich vom Glas nicht unterscheiden lassen. So kommt z. B. seit einigen Jahren ein als Quarzglas bezeichnetes künstliches Erzeugnis in den Handel, das von dem Aussehen des Glases dennoch in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung von diesem wesentlich verschieden ist, da es keine basischen Bestandteile enthält, sondern nur aus reiner Kieselsäure besteht. Dieser Glasersatz hat in den letzten Jahren eine große Bedeutung erlangt. Die in der Natur als Bergkristall in klaren, durchsichtigen Kristallen vorkommende, kristallinische Modifikation des Quarzes wurde in älterer Zeit häufig zu Gefäßen und Luxusgegenständen[3]) verschliffen. Heute ist es durch bequeme Erreichung hoher Temperaturen mit Hilfe des elektrischen Ofens gelungen, derartige Erzeugnisse aus Quarz in Form von Sand durch Schmelzen künstlich herzustellen. — Die ersten Versuche, Glasgegenstände aus Quarz vor dem Knallgasgebläse zu erzeugen, wurden bereits vor der Mitte des 19. Jahrhunderts ausgeführt. So gelang es dem Franzosen Gaudin im Jahre 1839, im Knallgasgebläse kleine Kugeln und Röhren aus Quarz herzustellen[4]). Armand Gautier[5]) arbeitete bereits 1869 mit Röhren und Thermometern aus Quarz im Laboratorium der Hautes Etudes de la Sorbonne und wußte schon damals, daß sich dieses Material ebenso wie Glas schmelzen und verarbeiten läßt. Der Engländer E. v. Boys benutzte 1889 Quarzfäden und Quarzröhrchen wegen der geringen Ausdehnung des Quarzes zur Herstellung genauer Meßinstrumente[6]). In der Sitzung der Académie des sciences vom 19. März 1900 berichtete A. Dufour[7]) über ein Thermometer aus geschmolzenem Quarz zur Messung höherer Temperaturen bis zu 900° und wies dabei auf die Vorzüge des Quarzes gegenüber dem Glase für Spektroskopröhren hin. Von dieser Zeit ab datierte erst die eigentliche fabrikationsmäßige Herstellung von Quarzglas, die es ermöglichte, Gegenstände von praktisch brauchbarer Größe herzustellen. Größere Mengen Bergkristall wurden zuerst von Heraeus in Hanau im Iridiumofen im Knallgasgebläse geschmolzen. In der Sitzung der Bunsen-Gesellschaft (8. Mai 1902) erwähnte er, daß es ihm gelungen wäre, im geschlossenen Iridiumrohr 2200° zu erzeugen, bei dieser Temperatur-Quarzkristalle zu schmelzen und aus der Schmelze Kölbchen und Röhren herzustellen. In Vereinigung mit Dr. Siebert & Kühn in Kassel führte Heraeus dann die Erzeugung von Quarzgefäßen fabrikmäßig aus und schmolz zuerst große Mengen Bergkristall im Iridiumofen in einer großen Knallgasflamme (D. R.-P. 175 385). In die gleiche Zeit fielen die Versuche zur Herstellung von Quarzgeräten der Firma Schott in Jena, von Shenstone in London und Dufour & Le Chatelier in Frankreich. Schott verwendete den elektrischen Lichtbogen.

Einen großen Fortschritt bedeuteten die in den Jahren 1902 und 1903 ausgeführten Versuche von August Völker in Deutschland und J. Frank Bottomley in England, Quarz in Form von Sand im elektrischen Ofen zu schmelzen. Hierdurch gelang es, ein bedeutend billigeres Produkt herzustellen, das jedoch im Gegensatz zu dem von Heraeus & Shenstone erhaltenen Material den Uebelstand der Undurchsichtigkeit aufweist und daher für optische und photochemische Zwecke ungeeignet ist.[8])

Seitdem hat sich die Quarzglasfabrikation dahin entwickelt, daß das Knallgasgebläse nur aushilfsweise zur Herstellung durchsichtiger Quarzgeräte zur Weiterverarbeitung des im elektrischen Ofen gewonnenen ersten Produktes dient, während zur Herstellung großer Geräte der elektrische Lichtbogen oder Widerstandsofen allein in Betracht kommt[9]). Am besten scheint sich das Vogelsche System mit Widerstandserhitzung bewährt zu haben (D. R.-P. 209421)[10]); die größten Schwierigkeiten liegen in der Herstellung eines blasenfreien und durchsichtigen Produktes, in der Verhinderung von Ueberhitzung, da Verflüssigung und Verflüchtigung dicht beieinander liegen (1800°) und in der Vermeidung der Reduktion zu Silicium in Berührung mit Kohlenstoff. Um ein Quarzglas von möglichst geringem Ausdehnungskoeffizienten zu erzeugen, wird der Bergkristall vor dem Schmelzen in kleinen Stücken auf 1000° erhitzt und dann schnell in kaltes Wasser getaucht. Diese Operation wird mehrfach wiederholt. Das D. R.-P. 157 464 von J. Bredel in Höchst a. M. schützt ein Verfahren, nach dem Quarzglas zuerst aus Quarzsand, Kieselerde und dgl. hergestellt wurde. Danach schmilzt man den Rohstoff zusammen, zerschlägt die Schmelze alsdann in Stücke und erzeugt Unempfindlichkeit gegen Wärmeänderungen dadurch, daß man die Stücke wiederholt hoch erhitzt und dann in kaltes Wasser taucht. Die nach dem Heraeusschen und Shenstoneschen Verfahren vor dem Knallgasgebläse hergestellten, durchsichtigen Quarzgeräte finden wegen ihres hohen Preises und der verhältnismäßig geringen Dimensionen keine allzu große Verwendung. Im Gegensatz zu diesen zeichnen sich die undurchsichtigen nach dem Völkerschen, von der Firma Völker & Co. in Beuel a. Rhein hergestellten, resp. nach dem Bottomleyschen, vom Thermal Syndicate, Ltd. in Wallsend bei Newcastle on Tyne ausgeführten Verfahren hergestellten Gegenstände von silberglänzendem Aussehen durch ihre Wohlfeilheit und enorme Größe aus, die eine industrielle Verwendung, z. B. für Rohrleitungen, Kessel, Abdampfschalen, Schwefelsäurekonzentrationsschalen etc. gestattet.[11]) Im Laboratorium können Quarzgeräte in den meisten Fällen das Platin ersetzen. Da das Material nur aus Kieselsäure besteht, ist es sehr indifferent gegen Säuren. Es wird nur von Flußsäure und Phosphorsäure, aber von letzterer erst oberhalb 400° angegriffen.[12]) Die hervorragendste Eigenschaft

---

[2]) Blücher, Auskunftsbuch f. d. chem. Industrie. 8. Aufl. S. 477, 1913.
[3]) Tschermak, Mineralogie. 4. Aufl., 1894. S. 387.
[4]) Compt. r. d. Acad. d. sciences 8, 678, 711 (1839).
[5]) Chem. Ztg. 1900, S. 315 XXVII.
[6]) Ztschr. f. ang. Chem. XXIII, S. 1857, 1910.
[7]) Chem. Ztg. 1900, S. 289. XXVII.
[8]) Dr. Becker, Dammers chem. Techn. der Neuzeit 1910, Bd. I. S. 828.
[9]) Dr. Völker, Ztschr. f. angew. Chem. XXIII, S. 1858, 1910.
[10] Chem. Ztg. XXXVI, Repert. S. 587, 1912.
[11]) Dr. Völker, Ztschr. f. angew. Chem. XXIII, S. 1861, 1910.
[12]) A. Pohl, Chem. Ztg., 1912, S. 656. XXXVI.

des Quarzglases ist seine Unempfindlichkeit gegen die schroffsten Temperaturwechsel. Das glühende Material in kaltes Wasser getaucht, hält sich unverändert. Daher findet es bereits ausgedehnte Verwendung in der Beleuchtungs- und Heizungsindustrie.[13])

Das Quarzglas hat die Neigung, sich zu entglasen, d. h. bei hohen Temperaturen aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand überzugehen, wodurch die guten mechanischen Eigenschaften zum großen Teil verloren gehen[14]). Ferner wird es durch die Oxyde der Schwermetalle, alkalischen Erden und Alkalien stark angegriffen. Ein Material, das diese Uebelstände nicht aufweist, sich sonst aber wie Quarzglas verhält, ist das *Siloxyd*, welches durch Erschmelzung von kohlensauren Gläsern aus Gemengen von reiner Kieselsäure mit Zirkonoxyd, Titanoxyd etc. hergestellt wird. Diese Siloxyd-Produkte unterscheiden sich von den eigentlichen Gläsern im chemischen Sinne dadurch, daß sie aus Kieselsäure und sauren Oxyden bestehen, während das eigentliche Glas aus Kieselsäure und basischen Oxyden zusammengesetzt ist.[15])

Es ist selbstverständlich, daß man von Anfang an sein Augenmerk auf die in der Natur vorkommenden Mineralien von glasähnlichen Eigenschaften richtete, um einen Glasersatz zu schaffen. Abgesehen von dem vorerwähnten Quarz fanden von solchen nur der *Glimmer* und das *Marien- oder Frauenglas* Verwendung. Noch vor einigen Jahrzehnten wußte man mit dem *Glimmer* nicht viel anzufangen, höchstens benutzte man ihn im Ural und in Peru zu Fensterscheiben[16]), während er heute zur Herstellung von Scheiben, Lampenzylindern und besonders in der Elektrotechnik in großen Mengen verwendet wird.

Die *Glimmer*, insbesondere Doppelsilikate von basisch metakieselsaurer Tonerde mit metakieselsaurem Kali oder Natron ($KH_2\ Al_3\ Si_3\ O_{12}$ oder $K_2O \cdot 2HO_2 \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$) finden sich hauptsächlich in Bengalen, China, Sibirien, Kanada, den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Peru und Skandinavien, zumeist in größeren Lagern in sehr hartem Felsgestein eingebettet. Durch Sprengen wird der Glimmer freigelegt, dann in Platten gespalten und so in den Handel gebracht[16]). Ungewöhnlich große Stücke kommen aus Sibirien und Ostindien.[17])

F. W. *Clark*[18]) unterscheidet neben den perissaden (Alkali-, Granit- oder Feuerglimmern), z. B. Muscowit (Kaliglimmer), Paragonit (Natronglimmer), Lepidomelan (Eisenglimmer), Lepidolith (Lithiumglimmer), artiade (Magnesia-, Pyroxene- oder Wasser-)Glimmer, wie Phlogopit (Magnesialglimmer), Biotit (Eisen-Magnesiumglimmer), Zinnwaldit (Lithiumglimmer). Der Kaliglimmer (Muscowit) ist wasserhell, zumeist rötlich bis braun, oft auch grau oder grünlich gefärbt. Alle Glimmer kristallisieren monoklin und sind besonders durch ihre vollkommene und weitgehende Spaltbarkeit nach einer Fläche ausgezeichnet. Die Blätter sind farblos, durchsichtig, elastisch, biegsam und hitzebeständig und deshalb zur Herstellung von feuerfesten Scheiben, Lampenzylindern, Ofenfenstern, Schutzbrillen für Feuerarbeiter etc. vorzüglich geeignet. Die größten Mengen finden Verwendung als Isoliermaterial in der elektrischen Industrie (*Mikanit*).

Neuerdings ist es auch gelungen, den natürlichen Glimmer durch Kunstprodukte zu ersetzen. Nach dem *Ver. Staat. Am. Pat.* 885934 von F. J. *Michalske* schmilzt man in einem elektrischen Ofen bei 30—60 Volt und 1500—3000 Ampères ein Gemisch von 45,5 Teilen Seesand, 12 Teilen Bauxit und 30,5 Teilen gebrannter Magnesia zusammen und trägt in die geschmolzene Masse 14 Teile 90-prozentiges Alkali ein. Bei langsamem Erkalten in feuchter Luft erhält man einen Glimmer von der Zusammensetzung 44,2 % SiO_2, 10,8 % Al_2O_3, 29,4 % MgO, 9,9 % K_2O und 5,7 % H_2O. Bei Verwendung von Siliciumelektroden mischt man 46,5 Teile Seesand, 40 Teile Bauxit und 16,5 Teile Aetzkali wodurch folgendes Produkt erzeugt wird: 45,2 % SiO_2, 38,5 % Al_2O_3, 11,8 % K_2O und 4,5 % H_2O.

Auch der in der Natur als *Fraueneis* oder *Marienglas* sich vorfindende, monoklin kristallisierende *Gips* ($CaSO_4 + 2\,H_2O$) ist wegen seiner Spaltbarkeit nach einer Richtung und wegen seiner Durchsichtigkeit vielfach als Glasersatz herangezogen worden. Seiner ausgedehnteren Anwendung steht jedoch die Seltenheit des Vorkommens, besonders in größeren fehlerfreien Stücken und die Weichheit des Materials im Wege. Im Altertum benutzte man es für die Fenster an Bienenstöcken, später an Heiligenbilder gehängt als Sinnbild der Reinheit und Keuschheit[19]). Jetzt dient das Material bisweilen als Glasersatz an Apparaten oder für dekorative Zwecke.

Von größerer Bedeutung sind die in den letzten Jahrzehnten gemachten Erfindungen zur Herstellung von Glasersatzstoffen aus *organischen Stoffen*, von denen die *Produkte der Umwandlung der Zellulose, eiweißähnliche Stoffe*, sowie *Kondensationsprodukte aus Harzen, Oelen und verwandten Stoffen* besonders erwähnenswert sind. Von den technisch verwerteten *Zellulosederivaten* verdienen sowohl die *Hydrozellulose* und *Zellulosehydrate* als auch die *Viskose*, die *Nitrozellulosen* und die *Fettsäureester der Zellulose* Beachtung.

Die *Hydrozellulose* ist schon seit langem in Form von *Pergamentpapier* bekannt. Taucht man Papier in ein Gemisch von 1 kg Schwefelsäure mit 125 g Wasser ungeleimtes Papier einige Sekunden ein und wäscht jede Spur Säure sorgfältig mit Wasser aus, so erhält man ein vegetabilisches Pergament, welches dem echten, tierischen Pergament ähnelt. Auf dem Papier bildet sich ein gelatinöser Ueberzug, der es durchsichtig, zähe, fest und wasserdicht macht. In Wasser gelegt wird es weich, ohne wesentlich an Festigkeit zu verlieren und ohne aufzuquellen. Nach neueren Ansichten beruht die Einwirkung der Schwefelsäure neben einer Bildung von Hydrozellulose auf der Entstehung eines stärkeähnlichen Körpers, des Amyloids. Zinkchloridlösung wirkt ebenso wie Schwefelsäure.

Weil das Pergamentpapier nicht vollkommen durchsichtig, sondern nur durchscheinend ist, wird es besonders als Ersatz für mattiertes Glas verwendet, z. B. für die Fenster von Aborten, Baderäumen, Kliniken, Tropenzelten. Baracken, Feldlazaretten, provisorischen Holzbauten etc. Vor dem Glas hat es den Vorzug, nicht spröde und deshalb unzerbrechlich zu sein. Die rauhe Oberfläche macht es im Gegensatz zum glatten Glase, auf dem Bleistift-, Tinten- und Tuschenstriche nicht haften, dazu geeignet, zum Durchpausen von Bildern, Zeichnungen, Landkarten etc. zu dienen.

Mannigfach sind die Produkte, die aus *Zellulosehydrat* bestehend, in vielen Fällen eine Rolle als Glasersatz spielen können. Besonders sind dies die aus den *Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniaklösung* gewonnenen Erzeugnisse. So werden z. B. nach dem *D. R.-Pat.* 186766 und dem *Zusatz D.*

---

[13]) A. *Pohl*, Chem. Ztg. XXXVI, S. 656.

[14]) A. *Blake*, Die Glasindustrie, 1911, Bd. 22, Nr. 43—45.

[15]) Dr. Ing. *Felix Thomas*, Chemiker-Ztg. XXXVI, S. 25 bis 27, 1912.

[16]) Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1903, 51, S. 685.

[16]) Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1903, 51, S. 685.

[17]) *Tschermak*, Mineralogie, 4, Aufl. 1894. S. 520.

[18]) G. W. *Colles*, Ueber Glimmer und Glimmerindustrie, Journ. Frankl. Inst. 1905, 160, 191.

[19]) *Tschermak*, Lehrbuch der Mineralogie, 4. Aufl. 1894 S. 583.

R.-Pat. 188113 der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld durchsichtige Films für photographische Zwecke aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak hergestellt. Als Fällungsmittel wird konzentrierte Kali- oder Natronlauge verwendet. Nach dem D. R.-P. 187696 der Hanauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H. in Hanau (Franz. Pat. 377325) lassen sich aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose mit Natronlauge Stäbe, Stangen, Bänder, Platten, Scheiben von großer Zugfestigkeit fabrizieren, indem man die sich bildenden Körper nur so lange in der koagulierenden Flüssigkeit läßt, als nötig ist, um ihnen die gegebene Form äußerlich zu erhalten. Weiterhin läßt man die Koagulation in freier Luft vor sich gehen. Das feste Gebilde wird nochmals 1/4 Stunde in Natronlauge und alsdann 10 Minuten in angesäuertes Wasser gebracht, wodurch es vollkommen entfärbt wird und ein glänzendes Aussehen erhält. E. Crumière in Paris (D. R.-P. 201915) erzeugt für die verschiedensten Zwecke verwendbare, durchsichtige Zellulosehäute, -platten etc., indem er Auflösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak auf der Oberfläche eines festen Körpers ausbreitet und trocknen läßt. Das Ganze bringt man alsdann in ein Säurebad, z. B. verdünnter Salzsäure, in dem sich das in der Masse enthaltene Kupfer leicht und vollkommen löst und entfernt schließlich die Säure durch Waschen mit Wasser. Nach dem Trocknen läßt sich die Schicht im ganzen von dem Körper ablösen. Nach dem D. R.-P. 206884) von Ph. Friedrich in Charlottenburg erhält man sehr feste, glasartige, durchsichtige Zellulosegebilde von hohem Glanz aus Zelluloselösungen in Kupferoxydammoniak, indem man die Lösungen mit wässerigen Alkalichloridlösungen unter Zusatz von geringen Mengen Alkalihydroxyd koagulieren läßt. Ebenfalls außerordentlich durchsichtige, klare Massen, Films etc. erzeugt man nach dem Ver. Staat. Amer. Pat, 983139 (D. R.-Pat. 237717) von Dr. R. Hömberg in Charlottenburg dadurch, daß man vor der Fällung der Zellulose aus seiner Lösung in Kupferoxydammoniak in gewöhnlicher Weise einen Aldehyd, z. B. 10—40% Formaldehyd, zusetzt. Die Wirkung des Aldehyds besteht darin, daß solche Lösungen beim Trocknen klare, durchsichtige Präparate liefern, während ohne Aldehydzusatz die Masse opak bleibt.

Besonders wertvoll und mannigfach in seiner Verwertung zur Herstellung von Glasersatz ist die Viskose, ein nach dem D. R.-P. 70999 durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Alkali auf Zellulose erhaltenes Natronsalz der Zellulosexanthogensäure. Die Eigenschaft der Viskose, durch Säuren und Salzlösungen (Ammoniumsulfat) unter Abscheidung von Zellulose leicht zerlegt zu werden, kann dazu dienen, die Zellulose in die Form von durchsichtigen Massen zu bringen, sei es in Form von Häuten, Films, Platten etc., sei es in Form von dickeren Massen, die für die verschiedensten Zwecke Verwendung finden können.

So schützt das D. R.-P. 1786444 von T. Ranzilhac de Chazelles in Abbeville in Frankreich ein Verfahren zur Herstellung eines Glasersatzes, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Viskoselösung in dünner Schicht auf gewebeartigen oder aus Metallgeflechten hergestellten Verstärkungseinlagen zum Gerinnen und Gelatinieren bringt. Die Verstärkungseinlage verhindert das Zusammenschrumpfen der Masse, wodurch sie fast völlig durchsichtig bleibt. Durch einen unverbrennbaren Firnis kann die aufgetragene Masse geschützt werden. Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, daß man die Einlagen in die Viskoselösung eintaucht, diese mit den üblichen Koagulationsmitteln zum Gerinnen bringt und dann trocknen läßt. Das Endprodukt bildet biegsame, nahezu durchsichtige Flächen und wird zur Herstellung von Fenstern, Trinkgefäßen, Wasserleitungsröhren, Zeltleinen, Wänden etc. benutzt.

W. Manoukiau[20]) stellt wasserlösliches Zellulosexanthogenat durch Behandlung von Zellulose mit 15—18% Natronlauge und Schwefelkohlenstoff her und bereitet aus der Lösung durchsichtige Films, die öl- und fettdicht sind, indem er die Viskoselösung auf glatte Flächen gießt und die Masse durch Kochen mit Kochsalz fixiert. R. W. Strehlenert[21]) berichtet über die Abscheidung der Zellulose aus der Xanthogenatlösung zur Herstellung von Häutchen, Films etc.

Ein aus Viskose hergestelltes Produkt ist das unter dem Namen Zellophan in den Handel gelangendes Zellulose-Glashaut-Papier. Dieses stellt einen vorzüglichen Ersatz für Glas, Glimmer, Zelluloid, Gelatinefolien etc. dar und wird von der Fabrik in Thaon les Vosges in Frankreich in endlosen Rollen und allen Stärken geliefert. Ausgezeichnet ist das Produkt dadurch, daß es schwer brennbar ist und nicht bricht. Nach dem D. R.-P. 237152 von Dr. E. Brandenberger in Thaon les Vosges wird die Zellulose aus der Viskoselösung durch Ammoniaksalzlösung in dünner Schicht koaguliert und das so entstehende Häutchen durch mehrere mit Reinigungsflüssigkeit und Säure beschickte Behälter geführt.

Dr. M. Müller in Altdamm (D. R.-P. 187947) stellt glänzende Bänder, Films oder Platten aus Viskose durch Koagulation mittels Schwefelsäure her, in der ein Sulfat gelöst ist. Ein geeignetes Bad erhält man z. B., wenn man 40 g Natriumbisulfat in 60 kg Wasser löst und 7 kg Schwefelsäure von 66% hinzufügt. Die Säurekonzentration entspricht dann etwa 20%. Künstliche Films erhalten Courtauld & Co. und L. P. Wilson in London durch Einführung von Viskose in ein Bad aus Glucose oder einer anderen Zuckerart mit oder ohne Salzzusatz. Ein gutes Bad besteht aus 10% Schwefelsäure und 30% Glucose (Engl. Pat. 21405 vom 26. September 1907). Die Herstellung von in Mineralsäuren zu glänzenden Häutchen etc. verarbeitbaren, von Sulfidverbindungen freien Zelluloselösungen aus Viskoselösungen schützt das D.R.-P. 200023 der Vereinigten Kunstseidefabriken, A.-G., in Klesterbach a. M. Gießt man zu einer Viskoselösung von 1% Zellulosegehalt Schwefelsäure in Lösungen von 0,1% hinzu, so wird eine Zelluloseabscheidung vermieden. Darauf setzt man zur Lösung gerade so viel Aluminium- oder Chromsalz hinzu, als zur Zersetzung der Sulfide erforderlich ist. Dies erkennt man am Aufhören der Entwicklung von Schwefelwasserstoffblasen und an der neutralen Reaktion der Flüssigkeit. Aus der so hergestellten neutralen Lösung scheidet sich beim Stehen eine verhältnismäßig reine Zelluloseverbindung ab, die mit mäßig konzentrierter Natronlauge Lösungen ergibt, aus denen sich durch geeignete Koagulierung mit Mineralsäuren glänzende Häutchen etc. herstellen lassen.

Durch Behandlung von Viskose mit oxydierenden Substanzen (Mangansalzen) werden beständige, in Alkalien und Wasser leicht lösliche Produkte erhalten. Aus diesen Lösungen hergestellte Films, Platten etc. können durch Säuren, Metallsalze, Dampf, trockne Hitze oder langes Lüften unlöslich gemacht werden (Ver. Staat. Amer. Pat. 980648 von Leou Lilienfeld in Wien).

Eine ungeheure Wichtigkeit haben im letzten Jahrzehnt die Nitrozellulosen zur Herstellung durchsichtiger Massen gewonnen. Sie werden dabei zumeist entweder als Kollodium oder aber als Zelluloid verwendet. Ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus reiner Nitrozellulose von völlig durchsichtiger, homogener Beschaffenheit schützt das D. R.-P. 197153 von J. N. Ludwig. Nach der Verflüchtigung des im Kollodium enthaltenen Lösungsmittels (Alkohol-Aether) wird die zurückbleibende plastische Masse im

[20]) Chem. Ztg. XXXIV. S. 424, 1900.
[21]) Chem. Ztg. XXXIV. S. 1109, 1900.

Zustande des beginnenden Erstarrens geformt. B. Herstein in Bayonne (Ver. Staat. Amer. Pat. 879871) taucht die Zellulose in Form von Papier oder Baumwolle in ein Gemisch von etwa 63% Schwefelsäure, 10% Salpetersäure und 27% Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (nicht über 20°), wodurch die Zellulose in eine gelatinöse, durchscheinende Masse verwandelt wird. In inniger Berührung mit Aetzkalien findet schnelle Gelatinierung und Bildung einer plastischen, durchsichtigen Masse statt, die geformt und nach dem Trocknen beliebig bearbeitet werden kann. — Oberflächlich gefärbte, transparente, als Glasersatz dienende Zelluloidplatten werden durch kurzes Eintauchen derselben in ein aus der alkoholischen Lösung eines Anilinfarbstoffes, Schellack und Sandarak bestehendes Bad gewonnen (D. R.-P. 115728 von Bäumcher & Co.). Die so präparierten Platten können an Stelle von gefärbten Glasplatten als Scheiben für Signallaternen benutzt werden.

Durch Zusatz von Kaseïn zu gewöhnlichem Zelluloid erzeugt man eine billigere, zelluloidähnliche Masse. An Stelle von Kaseïn kann man auch eine Verbindung von Kaseïn mit einem Metalloxyd zusetzen. Will man einen durchsichtigen Stoff erzielen, so ist das Aluminiumkaseïnat für diesen Zweck am geeignetsten (D. R.-P. 138783 und Zusatz D. R.-P. 139905 von H. E. Franquet in Paris).

(Schluß folgt.)

Ballon- und Aeroplanstoffe.

Von Gerhard Hübener. (Schluß.)

II. Teil. — Die Prüfungen der Roh- und Fertigfabrikate.

VI. Zum Schluß soll noch auf die Methoden eingegangen werden, welche Henry in großer Anzahl zur Bestimmung der Verwendungsfähigkeit von Geweben für Ballonstoffe, welche sich nicht auf die Feststellung der Zerreißfestigkeit und Gasdichte gründen, angestellt hat. Man trennt zunächst die gummierten, doublierten Gewebe voneinander und unterzieht die Einzelgewebe mikroskopischer Prüfung. Schon die mehr oder weniger leichte Trennbarkeit des Gewebes läßt einen Schluß auf die Beschaffenheit der Kautschukschicht zu, gibt einen ersten Anhalt über etwa vorhandene Mängel des Gewebes und den Grad dieser Schädigung. Unter dem Mikroskop ist unschwer zu erkennen, ob der Kautschuk oxydiert ist, ob möglichst vollständige Ausfüllung der Gewebeporen mit Kautschukmasse stattgefunden hat, ob demnach die Einzelschichten befriedigenden Zusammenhang besitzen. Es folgt nun die Benzinprobe, durch welche eventuelle Schädigungen (Oxydation) der Kautschukmasse noch deutlicher erkannt werden. Je mehr die Oxydation der Kautschuklage vorgeschritten ist, desto klarer bleibt die Lösung. Zur Anstellung dieser Benzinprobe schneidet man aus dem gummierten Gewebe rechteckige Proben von etwa 5 g Gewicht heraus, behandelt diese mehrere Tage mit Benzin, zieht die durchaus klare Lösung ab und läßt sie ruhig stehen. Je nach dem Oxydationsgrade des Kautschuks trübt sich innerhalb 3 Tagen die Benzinkautschuklösung mehr oder weniger und man kann darnach die Schädigung der geprüften gummierten Gewebe bemessen. Genauere Ergebnisse erzielt man durch Bestimmung der Viskosität der erhaltenen Lösungen, welche direkt Vergleichswerte liefert. Je stärker die Kautschuklage oxydiert wurde, desto geringere Viskosität zeigt die Benzinlösung. Durch mikroskopische Betrachtung der getrennten Gewebeschichten, besonders aber durch die Benzinprobe, läßt sich beurteilen, ob bei der Fabrikation der Ballonstoffe oxydierter. minderwertiger Kautschuk verwendet wurde. Die Güte des Kautschuks ist für die Haltbarkeit der Stoffe und der daraus gefertigten Ballonhülle mit in erster Linie maßgebend. Proben einer Ballonhülle, welche längere Zeit in Berührung mit Wasserstoffgas, welches als Verunreinigung Schwefel- oder Arsenwasserstoff enthält, gewesen ist, geben bei der Benzinprobe schnell eine wenig viskose Lösung. Auch Schwärzung eines mit Bleiazetat getränkten Filtrierpapierstreifen (Bleipapier) gibt über Anwesenheit solcher Verunreinigungen Aufschluß. Sind die Schädigungen der Ballonhülle schon weitgehendere, so benutzt man anstatt Benzin Azeton oder Aldehyde als Lösungsmittel. Diese verschiedenen Untersuchungen: Art der Einzelgewebetrennung, mikroskopische Prüfung der Einzelgewebeschichten, Benzinprobe bezw. Lösung in Azeton und Aldehyden, gestatten nicht nur die Beschaffenheit der für die Ballonhüllen zweckdienlichsten Stoffe zu beurteilen, sondern lassen auch ohne viel Mühe eine ständige Kontrolle der im Gebrauch befindlichen Ballonhüllen zu. Kleine Proben der Hülle eines benutzten und eines gelagerten Ballons können auf diese Weise vor jeder neuen Ausfahrt des Ballons auf etwa eingetretene bedenkliche Schädigungen der gummierten Gewebe geprüft und je nach Ausfall dieser Untersuchungen geeignete Vorkehrungen und Maßregeln ergriffen werden.

Wichtig bei der Warmvulkanisation ist eine Prüfung, ob der Stoff auch genügend vulkanisiert ist. Um dieses festzustellen, nimmt man ein Stück des eben vulkanisierten und ausgekühlten Stoffes, löst die Gewebe voneinander, aber ohne ein Quellungsmittel anzuwenden, und preßt die freigelegte Gummischicht mit den Fingern etwas aufeinander. Lösen sich diese Schichten leicht wieder ab, aber ohne von selbst auseinanderzugehen, so ist die Gummischicht gerade gut vulkanisiert. Bei dem Ablösen dürfen die Gummischichten nicht teilweise aneinander haften bleiben, aber wohl das Gefühl hinterlassen, daß der Gummi noch etwas klebt. Erst nach einiger Zeit darf die Gummischicht ausschlagen, sonst ist sie zu stark vulkanisiert. Bei der Kaltvulkanisation mit Schwefelchlorür ist es wichtig, daß nach der Vulkanisation die Salzsäure vollständig entfernt ist, es ist demnach eine Prüfung des Stoffes mit Silbernitrat auf Salzsäure ratsam. Man schneidet von der Seite des Stückes einen Fetzen Stoff ab und erwärmt ihn kurze Zeit in wenig destilliertem Wasser. Hierbei wird das Kautschukchlor von dem Wasser praktisch nicht aufgenommen, sondern nur das eventuell vorhandene Säurechlor. Zu dem Wasserauszug gibt man ein paar Tropfen chemisch reiner Salpetersäure und etwas in Wasser aufgelöstes Silbernitrat; fällt ein dicker, käsiger, weißer Niederschlag aus, so ist nicht alle Salzsäure entfernt und der Ballonstoff muß weiter gelüftet werden. Zeigt sich der Niederschlag nur in Form einer Trübung, so ist keine Salzsäure mehr vorhanden.

Kapitel III.

Mitteilungen aus der Praxis.

Die Hauptforderung, die man an einen Ballonstoff stellen muß, ist gute Gasdichte. Im allgemeinen soll also der Stoff das Austreten der Gasfüllung durch die



Ballonwand möglichst verhindern, dann aber auch, und das ist besonders wichtig, das Eintreten von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure aus der Außenluft in den Gasraum verhüten. Letzteres ist deshalb so bedeutungsvoll, weil ein Gasverlust durch Nachfüllen sehr schnell ersetzt werden kann, dagegen wird durch das Eindringen fremder spezifisch schwerer Gase in das Balloninnere das spezifische Gewicht des Ballongases derart erhöht und damit seine Auftriebskraft soweit vermindert, daß es keine Nutzleistung mehr vollbringen kann. Die Gasdichte der jetzt gebräuchlichen Ballonstoffe beträgt weniger als 10 l pro qm in 24 Stunden (Kontinentalstoff); teilweise sogar noch weniger (weniger als 7 l pro qm in 24 Stunden bei Metzeler metallisiertem Ballonstoff). Diese Dichte ist jedenfalls für praktische Zwecke vollständig ausreichend und der Umstand, daß die Gasfüllung wochenlang in einem tragfähigen Zustand bleibt, sowie die Tatsache, daß die verschiedenen Kraftballons bereits tagelange Reisen unter oft schwierigsten Verhältnissen absolvierten, beweisen, daß die in Benutzung genommenen Stoffe einen genügenden Gebrauchswert besitzen. Von den in Betracht kommenden deutschen Ballons war so weit vorgeschritten, daß die Entleerung seitens des Kommandos des Luftschifferbataillons angeordnet werden mußte. Es wurde noch die Tragfähigkeit ermittelt und auf 332 kg festgestellt. Durch diese sehr zuverlässigen und lehrreichen Versuche ist also festgestellt, daß der verwendete Ballonstoff (Metzeler) eine große Gasdichte besaß. Nach zwei Tagen waren erst 0.43 % verloren gegangen und erst nach drei Wochen war der Durchschnittsgehalt an reinem Wasserstoff von 98,4 % auf 83,6 % zurückgegangen, trotzdem der Ballon, wie genannte Autoren betonen, mehrere Fahrten gemacht hatte. Allerdings stand der Ballon vor Wind und Wetter und besonders vor der Sonne geschützt in einer Halle, auch war er vor plötzlichen und großen Temperaturschwankungen bewahrt, die Temperaturunterschiede in der Halle schwankten nur zwischen + 9° und — 1° C.

Im besonderen ergab sich folgendes Resultat:
Balloninhalt anfänglich 665 ccm = 658,4 cbm Wasserstoff + 6,6 cbm Sauerstoff + Stickstoff, Auftrieb 791 kg, nach 24 Tagen 494 cbm = 473 cbm Wasserstoff + 81 cbm Sauerstoff + Stickstoff, Auftrieb 501 kg.
Verlust an Gas = 171 cbm.

Uebersicht über die von Dr. N. Caro und Dr. B. Schlück gefundene Gasveränderung im gefüllten Ballon. (Chemiker-Zeitung Nr. 45, 1911, S. 406.)

Probeentnahme am:		2/11 10	3/11 10	4/11 10	5/11 10	7/11 10	8/11 10	9/11 10	11/11 10	15/11 10	19/11 10	24/11 10	26/11 10
Nach Stunden:		3	22 3/4	46 3/4	71	118 1/2	142 1/2	166 1/2	214 1/2	310 1/2	406 1/2	526	574
Temperatur am Ballon Grad Celsius		8	5	3	5	4	9	7	2	6	2	0	11
Barometerstand Millimeter:		737	742	738	747	749	748	757	758	747	753	769	763
Prozent O in Höhe von	10 m	0,20	0,10	0,20	0,30	0,65	0,55	0,80	0,85	1,25	1,80	2,00	2,60
	8 m	0,20	0,15	0,20	0,30	0,75	0,75	0,85	0,85	1,20	1,80	2,10	2,50
	6 m	0,20	0,10	0,25	0,35	0,85	1,00	(1,35)	0,95	1,25	1,90	2,20	2,60
	4 m	0,25	0,35	0,35	0,50	0,90	1,00	1,00	0,96	1,30	2,05	2,30	2,80
	2 m	0,35	0,45	0,30	0,50	1,00	1,10	1,20	1,60	1,95	2,50	3,30	4,60
Prozent H in Höhe von	10 m	98,80	98,75	98,30	97,90	96,70	96,35	95,65	94,75	92,70	90,4	87,80	86,00
	8 m	98,65	98,55	98,15	97,65	96,35	96,05	95,55	94,65	92,55	90,1	87,40	85,70
	6 m	98,55	98,60	98,05	97,50	96,10	95,60	(93,15)	94,35	92,30	89,7	96,50	85,20
	4 m	98,35	98,10	97,90	97,25	95,90	95,45	95,10	94,20	92,10	89,3	85,50	84,20
	2 m	98,05	97,65	97,50	96,75	94,85	94,65	94,05	91,35	89,45	86,2	79,60	76,89
Prozent N in Höhe von	10 m	1,00	1,20	1,50	1,80	2,65	3,10	3,55	4,40	6,05	7,80	10,10	11,40
	8 m	1,05	1,30	1,55	2.05	2,90	3,20	3,60	4,50	6,25	8,10	10,60	11,60
	6 m	1,25	1,30	1,60	2,05	3,05	3,40	(5,50)	4,70	6,45	8,40	11,30	12,20
	4 m	1,40	1,55	1,75	2,25	3,20	3,55	3,90	4,85	6,60	8,65	12,20	13,00
	2 m	1,60	1,90	2,20	2,75	4,15	4,25	4,75	7,05	8,60	11,3	17,10	18,60
Durchschnitt Prozent O		0,26	0,21	0,28	0,39	0,83	0,88	0,97	1,04	1,39	2,01	2,38	3,02
Prozent H		98,43	98,37	98,00	97,41	95,98	95,62	95,08	93,86	91,82	89,14	85,36	83,58
Prozent N		1,31	1,42	1,72	2,20	3,19	3,50	3,95	5,10	6,79	8,85	12,26	13,40

Fabrikaten verwenden die Zeppelin-Luftschiffbau- und die Parseval-Gesellschaft Kontinental- und Metzelerstoffe, die sich anscheinend gleich gut bewährten, während das Luftschifferbataillon den Metzelerstoff zu bevorzugen scheint.

Sehr lehrreich sind die in Bezug auf Gasdichte von Caro und Schlück angestellten Versuche, die sie an dem von dem Kommandeur des Luftschifferbataillons, Herrn Major Groß, zur Verfügung gestellten Freiballon „Reiher" vorgenommen haben. Der Ballon enthält 665 cbm Gas, hat einen Durchmesser von 10 m, ein Gesamtgewicht von 169,5 kg und ist aus doubliertem gummierten Ballonstoff der Firma Metzeler & Co. gefertigt. Der Ballon wurde mit Wasserstoffgas (Elektrogas) der Chemischen Fabrik Griesheim-Electron bis zur Prallheit gefüllt und in einer Luftschiffhalle hochgelassen. Er blieb während der ganzen Versuchsdauer in der Halle. Durch den Füllschlauch wurden dann Röhren eingeführt, die eine Gasprobeentnahme aus dem Ballon in verschiedener Höhe — 2, 4, 6, 8 und 10 m vom Ballonkorbe — gestatteten. Es ergaben sich die in der Tabelle angegebenen Resultate.

Diese sehr sorgfältig durchgeführten Versuche ergaben also in ca. 4 Wochen eine Gasverschlechterung von 16 1/2 %. Nach 574 Stunden war das Gas bereits so verschlechtert, daß es nur noch einen Gehalt von nur 77 % Wasserstoff hatte und auch die Deformation des

Das Verhältnis zwischen Gasverlust und Gasverschlechterung stellt sich wie 203 : 118 = 63,4 % : 36,6 %.

Von denselben Autoren sind ähnliche Versuche an dem Lenkballon Parseval II der Münchener Luftschifffahrtsgesellschaft vorgenommen, und zwar in der Zeit vom 13. August bis 14. September 1910. Genannter Kraftballon enthält 6500 cbm, ist 80 m lang und hat 14 m Durchmesser. Die Ballonhülle ist aus doubliertem gummierten Stoff von der Ballonbauanstalt Riedinger, Augsburg, angefertigt.

Die erzielten Resultate sind folgende:

10. August 1910: Ursprüngliche Beschaffenheit des Füllgases im Durchschnitt: 0,27 % Sauerstoff, 98,5 % Wasserstoff, 1,28 % Stickstoff. Spez. Gewicht 0,087.

14. August 1910: Der Ballon hatte noch keine Fahrt unternommen: 0,20 % Sauerstoff, 97,96 % Wasserstoff, 1,77 % Stickstoff.

18. August 1910: Der Ballon hatte drei Fahrten gemacht und erhielt ca. 500 cbm. frisches Gas: 0,70 % Sauerstoff, 94,90 % Wasserstoff, 4,40 % Stickstoff.

31. August 1910; Der Ballon hatte sieben weitere Fahrten gemacht und 1100 cbm frisches Gas erhalten: 0,97 % Sauerstoff, 93,70 % Wasserstoff, 5,33 % Stickstoff.

14. September 1910: Der Ballon hatte sechs weitere Fahrten gemacht und 1150 cbm frisches Gas erhalten: 1,43 % Sauerstoff, 92,07 % Wasserstoff, 6,50 % Stickstoff.

Es ist einleuchtend, daß diese Versuche nur zum Teil von Wert sind, da der Gasinhalt während der Versuchszeit etwa zur Hälfte erneuert worden war, wobei natürlich auch eine Verringerung des Prozentgehaltes an den verunreinigenden Fremdgasen eintreten mußte.

Es kann nur gewünscht werden, daß die Autoren derartige Versuche an frei in der Luft gehenden Ballons und Kraftballons weiter vornehmen und deren Ergebnisse der Oeffentlichkeit preisgeben, da die Industrie der Ballonstofffabrikation durch derartige Untersuchungen nur lernen kann.

Neben der Gasdichte spielen die Zerreißfestigkeit und die Zerplatzfestigkeit eine große Rolle, wie verschiedene Unglücksfälle gezeigt haben, man denke hierbei nur an den Untergang des Luftschiffes „Erbslöh", welcher der ganzen Besatzung das Leben kostete und an den Untergang der „Republique", deren Hülle durch einen abspringenden Propellerflügel verletzt wurde, wodurch eine Deformierung des Ballons verursacht wurde. Es folgte dann ein außergewöhnliches Vorwärtsdrängen des Gases in den Hinterteil und hierauf in den Vorderteil, wobei ein Druck entfaltet wurde, dem die Hülle nicht widerstehen konnte, sondern platzte.

Bezüglich der Gewichte verschiedener Ballonstoffe seien folgende Daten erwähnt: Feinste, dreimal gefirnißte Seide wiegt 75 g; französische Poughee-Seide, fünfmal gefirnißt, 220 g; Perkall viermal gefirnißt, 225 g; Perkal, doppelter Stoff, mit vulkanisierter Zwischenlage und äußerer Gummischutzschicht, 300—320 g. Eineinerstits nicht genügend gashaltig waren und andererschließlich der Nähte vermehren sich die Gewichte der angegebenen Ballonstoffe um ca. 15—20%. Bei Hänleins Luftschiff wog 1 qm gefirnißten Stoffes 306 g. Die Ballonhüllen aus den Werkstätten „Astra" und „Lebaudy", Frankreich, bestehen aus folgenden Lagen und es wiegt 1 qm bei Astra: Baumwollgewebe 86 g, Parakautschuk 128 g, Baumwollgewebe 86 g und Parakautschuk 30 g = 330 g insgesamt. Bei Lebaudy: Baumwollgewebe 85 g, Parakautschuk 85 g, Baumwollgewebe 85 g und Parakautschuk 75 g = 330 g insgesamt. Das Gesamtgewicht je 1 qm beider Hüllen ist gleich, die Gewichte der Einzellagen jedoch verschieden. Der Astra-Ballonstoff zeigt stärkere Kautschuklage zwischen den Geweben und schwächere Innenkautschukschicht als der Lebaudy-Ballonstoff, welcher jedoch dem Gewichte nach gleichmäßigere Schichten aufweist. Aus der nachstehenden Abbildung, Fig. 33, sind die Anordnungen

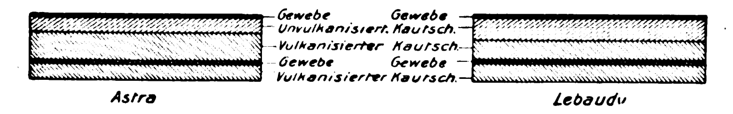


Fig. 33.

der Einzellagen dieser Ballonstoffe ersichtlich. Die Kautschukschichten zwischen den beiden ersten geradfädigen Gewebelagen beider Arten Stoffe für französische Lenkballone bestehen aus je 50 g unvulkanisiertem (Astra und Lebaudy) und 78 g (Astra) bezw. 33 g (Lebaudy) vulkanisiertem Kautschuk, die erste vulkanisierte Kautschukschicht beider Stoffe ist durch Bleichromat gelb gefärbt. Die diagonalen Stoffe für deutsche Kraftballone gleicher Art setzen sich dem Gewicht nach wie folgt zusammen: Baumwollgewebe 86 g, und vulkanisierter Kautschuk 64 g. vulkanisierter Kautschuk 64 g Baumwollgewebe 86 g und vulkanisierter Kautschuk 30 g = 330 g insgesamt. Die Gewebe sind diagonal, nicht geradfädig (parallel) wie bei Astra- und Lebaudy-Stoffen. Die Hüllen der großen jetzt konstruierten französischen Luftkreuzer werden bestehen aus folgenden Lagen: Baumwollgewebe 110 g, Parakautschuk 130 g, Baumwollgewebe 110 g und Parakautschuk 30 g = 380 g insgesamt. Das Gewicht für 1 qm dieser Stoffe kann zwischen 380 und 410 g schwanken. Für die größeren deutschen Luftkreuzer, Typ Groß und Parseval, wurden Stoffe gleicher Art, aber nur diagonal gewebt, verwendet, deren Quadratmeter-Gewicht ungefähr 400 g betrug. Bei Zeppelins erstem Ballon wog 1 qm Stoff (merzerisierte, gummierte und ballonisierte Baumwolle einschließlich Klebenähte) 150—170 g. Bei seinen neuen Ballons ist das Gewicht dieser Hüllen stärker gehalten, weil sie einerseits nicht genügend gashaltig waren und andererseits durch Reibung an dem starren Aluminiumgittergerüst stark litten. Ein Längenmeter des dreifachen Ballonstoffes des Siemens-Schuckertschen Kraftballons wiegt 480 g und hat eine Reißfestigkeit von 1900 kg.

Daß bei Verwendung minderwertiger Rohgummisorten ein Verharzen eintreten kann, zeigt folgender Fall, welchen Churrel in der Gummi-Zeitung 26, Nr. 24, mitteilt. Der zur Untersuchung vorliegende verharzte Ballonstoff war erst vor $1^1/_2$ Jahren fabriziert worden. Es wurde folgendes konstatiert: Der Stoff war total undicht, nicht einmal mehr wasserdicht. Die beiden zusammenvulkanisierten Gewebe ließen sich leicht voneinanderziehen. Der Kautschuk war so klebrig wie Fliegenleim und hatte stellenweise die Lücken und Fäden des Gewebes durchzogen. Bei der Hydrolyse mit einer Lösung von 5% Kaliumhydroxyd in 96% Alkohol waren 67% verseifbar und davon 34% in Azeton löslich. Die Verseifung beweist, wie stark die Verharzung vorgeschritten war. Zu der Gummierung dieses Ballonstoffes war ein großer Teil minderwertiger Kautschuksorten verwendet worden, und der Stoff war außerdem nicht genügend vulkanisiert. Die spätere unzweckmäßige Lagerung und eventuell auch die Beschaffenheit und Herkunft des zur Ballonfüllung verwendeten Gases kann bei der Zersetzung mitgewirkt haben, aber nur, weil die Gummimischung nicht erstklassig war.

Die Einwirkung von verunreinigtem Wasserstoffgas auf die Innenhülle eines Ballons wird durch folgendes Beispiel aus der Praxis veranschaulicht. Ein Ballon war plötzlich ohne sichtbare Ursache sehr gasundicht geworden, er verlor ziemliche Gasmengen täglich und mußte mit 50 bis 250 cbm Wasserstoffgas aufgefüllt werden, um den nötigen Innendruck von 20 mm Wassersäule zu erzielen. Bei genauer Besichtigung seiner Hülle fand sich nur ein 2—3 mm großes Loch, durch welches ein so bedeutender Gasverlust nicht stattgefunden haben konnte. Die mikroskopische Untersuchung ergab auch, daß um dieses Löchelchen herum die Hülle unversehrt war. Es wurden nun Proben des Füllgases, Wasserstoff oben, mitten und unten aus dem Ballon entnommen, deren Prüfung Arsenwasserstoff ergab, welches demnach die Ursache der Gasundichtheit der Ballonhülle war. Dieses Gas hatte sich an gewissen Stellen im Balloninnern angehäuft und die Kautschukschicht zerstört.

Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen).

Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch-Berlin. (Fortsetzung.)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
F. Walton in London	Brit. Patent Nr. 14830/1890	Oxydiertes oder festes Oel, Harz, Kaurigummi, Agalit und ein Bindemittel = Isolierstoff.
J. R. Thame in Shepherds Bush (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 16747/1890	Zellulose wird mit Gummi oder Harz gemischt = Isoliermittel.
G. A. Cannot in Chiswick (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 14854/1891	Torffasern, Bitumen und Teer = Isoliermasse.
A. Gentzch in Wien	Brit. Patent Nr. 16851/1893	Gemisch von Ozokerit, Amber und Asphalt erhitzt = Isoliermasse.
	Brit. Patent Nr. 24695/1893	Nitrozellulose als Isoliermittel.
Hutchison in Lanarkshire	Brit. Patent Nr. 6389/1894	Gemisch von Lanichol oder Wollcholessäure und Balata und ev. Kautschuk und Guttapercha = Isoliermasse.
Edmunds in Westminster	Brit. Patent Nr. 3685/1895	Rohwolle (mit ihren natürlichen Fetten dient als Isoliermasse.
Siegbert Frohwein in Köln	Brit. Patent Nr. 13698/1895	Blut wird zwecks Herstellung von Hartgummi nach Abscheidung des Blutkuchens abtropfen gelassen, gebraten und gemahlen.
D'Hunny in Liverpool	Brit. Patent Nr. 5794/1896	Gemisch von Schieferöl, Petroleum, Ozokarit, Paraffinwachs, Baumwolle oder Wolle, Fett, Oel und Wasser = Isoliermasse.
W. Marison in Montclair	Brit. Patent Nr 18485/1896 und 9290/1897	Asphalt oder ein Gemisch von Asphalt und Pech wird geschmolzen und Guttapercha und ev. Asbest werden zugesetzt = Isoliermasse.
F. Hawkins in Stratford	Brit. Patent Nr. 27588/1806	Gewebe oder Gespinnste aus Pferdehaar oder dgl. werden als Isolierstoff für Drähte oder dergl. verwendet.
F. Bathurst in South Hampstead	Brit. Patent Nr. 4035/1897	Rohbaumwolle (Sliver) als Isoliermittel.
H. Edmunds in Westminster	Brit. Patent Nr. 14439/1897	Papier oder dgl. wird mit Kautschuk oder dgl. behandelt = Isoliermaterial.
Cl. Beadle in Erith	Brit. Patent Nr. 22022/1897	Gemisch von Viskose mit Teer, Pech oder dergl. = Isolierstoff.
C. E. Hearson in Camberwell in Surrey	Brit. Patent Nr. 4678/1898	Farbstoffpulver enthaltende Zelluloid- oder Pyroxylinlösung = Isolierflüssigkeit.
Honnay in Marcinelle und Warnant in Namur	Brit. Patent Nr. 16186/1898	Hanffasern werden mit einer Lösung von Harz in Alkohol oder Terpentin behandelt = Isolierstoff.
J. S. Highfield in St. Helens	Brit. Patent Nr. 22181/1898	Mit Wachs imprägnierte Wolle = Isoliermasse.
Heyl-Dia in Manchester	Brit. Patent Nr. 2610/1899 und 9811/1899	Papierbrei oder Brei aus Stroh usw., gemischt mit Oelen oder Flüssigkeiten, die Harz oder Pech enthalten, und mit Füllstoffen = Isoliermasse.

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
W. W. Colley in London	Brit. Patent Nr. 15309/1899	Papier o. dgl. wird imprägniert mit Terpentin, Kreosot, Naphtalin oder Harz mit Glyzerin = Isolierstoff.
H. Edmunds in Westminster	Brit. Patent Nr. 15418/1899	Papier wird mit einem Gemisch von Harzstoffen und oxydiertem Oel getränkt = Isolierstoff.
Sam Dyser in Elland u. J. Gaskell in Queens Gate (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 23539/1899	Petroleumseifenemulsion = Isolierflüssigkeit.
Heyl-Dia in Manchester	Brit. Patent Nr. 25215/1899	Papier o. dgl. wird imprägniert mit wasserdichten Stoffen und solche Blätter werden bedeckt mit Kautschukblättern, dann wird das Ganze kalandert und vulkanisiert. Der Kautschuk kann mit Füllstoffen gemischt sein = Isolierstoff.
G. E. Heyl-Dia in Manchester	Brit. Patent Nr. 25216/1899	Gemisch von Kautschuk und Pech, das später vulkanisiert wird = Isoliermasse.
M. Frank in Straßburg	Brit. Patent Nr. 3545/1900	Abfallseide, die von allen vegetabilischen Fasern befreit ist, dient zum Isolieren.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd.	Brit. Patent Nr. 8207/1900	Amorphe Zellulose, gelöst in Methylalkohol und Amylazetat = Isolierstoff.
F. Grecning in Plumstead (Kent)	Brit. Patent Nr. 8575/1900	Gemisch von geschmolzenem Anthrazen und Kopalharz = Isolierstoff.
Heyl-Dia in Manchester	Brit. Patent Nr. 11217/1900	Blätter aus vulkanisiertem Kautschuk o. dgl., deren eine Seite mit unvulkanisiertem Kautschuk bedeckt ist = Isolierstoff.
C. A. Y. Lopez in Madrid	Brit. Patent Nr. 13415/1900	Zelluloidkörper als Isolatoren.
E. A. Claremont in Knutsford (Cheshire)	Brit. Patent Nr. 21804/1900	Papier wird mit einem Gemisch von Vaseline, Harz, Wachs und Isolieröl imprägniert = Isolierstoff.
Baron H. Texier d'Arnoult in Paris	Brit. Patent Nr. 23729/1900	Gemisch von Zelluloid, Zellulose und Kautschuk mit Azeton = Isoliermittel.
H. W. Dover in St. James End	Brit. Patent Nr. 5427/1901 und 1967/1902	Zelluloid oder Xylonit als Isoliermittel.
Abrey in Tooting, Surrey	Brit. Patent Nr. 18417/1901	Asphalt und Kopal werden geschmolzen mit Karnanbawachs, Paraffinwachs und Ceresin gemischt = Isoliermasse.
Taylor J. B. in Liverpool	Brit. Patent Nr. 18600/1901	Papier wird mit einer Säure (Schwefelsäure) behandelt = Isolierstoff.
F. Tremain in Highgate in Middlesex	Brit. Patent Nr. 5308/1902	Die submarinen Kabel sollen zunächst mit Papier o. dgl., dann mit vulkanisiertem Kautschuk und schließlich mit Guttapercha überzogen werden.
General Electric Comp. in Schenectady	Brit. Patent Nr. 19565/1902	Zelluloseazetat = Isolierstoff.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
H. Sefton-Jones in Holborn (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 23243/1902	Gemisch von Seide und einem Bindemittel = Isolierstoff.
A. Whalley in Helsby	Brit. Patent Nr. 11473/1903	Papier wird imprägniert mit Asphalt, Harz, Teer und Oelrückstand = Isolierstoff.
Pinching u. Walton in London	Brit. Patent Nr. 19367/1903	Einwirkenlassen von Tannin auf Gelatine = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd.	Brit. Patent Nr. 26456/1903, amerik. Patent Nr. 742001	Kollodium als Isoliermittel.
G. E. Woodward	Brit. Patent Nr. 9277/1904	Gemisch von Zelluloid mit Fischleim, Gummi arabicum, Gelatine und Rapsöl = Isoliermasse.
Callenda's Cable & Construction Comp. Ltd.	Brit. Patent Nr. 11142/1905	Leinen-, Seiden-, Baumwollgewebe, Manilawolle oder Papier werden imprägniert mit Oelen, Wachs od. anderen Kohlenwasserstoffen = Isoliermasse.
Johann Meyenberg in Baar (Schweiz)	D. R.-Patent Nr. 169679, (16. XII. 04.), Brit. Patent Nr. 12105/1905, amerik. Patent Nr. 848117, österr. Patent Nr. 25194	Thierische Fasern (Haare, Wolle, Seide) werden zerkleinert, in Haufen gesammelt, angefeuchtet unter Erwärmen, mit Alkalilauge behandelt und mechanisch zu einer homogenen Masse verarbeitet. Dann wird das natürliche Bindemittel mit Hilfe eines Sulfates oder einer sauren Chromsalzlösung abgeschieden, die Masse entwässert und mit dem Bindemittel wieder vereinigt und gepreßt = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd.	Brit. Patent Nr. 15770/1905,	Anwendung des Rückstandes des chinesischen oder japanischen Holzöls = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd.	Brit. Patent Nr. 17842/1905 amerik. Patent Nr. 687517	Kollodium, Zelluloseverbindungen, Firnis, Kautschuk u. a. mehr als Isoliermittel.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd.	Brit. Patent Nr. 15171/1907	Kolloidale Suspension eines organischen Gummis = Isoliermasse.
H. D. Haig, P. Wheeler und W. Appleyard in Sheffield	Brit. Patent Nr. 1804/1906	Lösung von Asphalt und Harz = Isoliermasse.
Siemens Brothers & Co. Ltd. in London u. W. Dieselhorst in Old Charlton	Brit. Patent Nr. 2706/1906	Gemisch von Teer od. Pech, Harzöl oder Anthrazenöl = Isoliermasse.
Harry Feder in New-York	Brit. Eatent Nr. 4569/1906	Papier oder Asbest wird imprägniert mit einer Lösung von Gelatine, Leim oder Kasein und alsdann gefärbt = Isolierstoff.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 4925/1906	Von Glyzerin befreites Oel wird mit einem gepulvertem Material gemischt = Isoliermasse.
Dr. G. Elkeles u. Dr. E. Klie in Berlin	Brit. Patent Nr. 11090/1906	Gemisch von mit Chlor behandeltem Harz nach Mischung mit Oelseifen = Isoliermasse.
James Connolly in Blackley bei Manchester	Brit. Patent Nr. 1678/1907	Man löst Stearinpech in einem Lösungsmittel und wäscht es mit einer Alkalilösung, worauf die das Stearinpech enthaltende Lösung aus dem Gemisch isoliert wird.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 4363/1907	Vegetabilisches Oel wird verdickt durch Hitze und der Rückstand gelöst = Isolierüberzugsflüssigkeit.
H. Egger in Brixlegg (Tirol)	Brit. Patent Nr. 6592/1907	Leder wird während des Gerbens mit Kolophonium, Paraffinöl, Leinöl und Terpentin behandelt = Isolierstoff.
W. A. Phillips und F. Hutchins in London	Brit. Patent Nr. 13943/1907	Gemisch von Gilsonit und Rizinusöl = Isoliermasse.
E. Salomon All-Cohen in Singapore	Brit. Patent Nr. 5279/1908	Oxydiertes Leinöl wird mit Asphalt gemischt = Isoliermasse.
Standard Varnish Works in New-York	Brit. Patent Nr. 16885/1908	Gemisch aus Rizinusöl, Kaurigummi u. Kolophonium = Isoliermasse.
Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke in Frankfurt a. M.	Brit. Patent Nr. 19263/1908	Zum Isolieren dient eine Kautschuklösung, die nach dem Auftragen auf den Leiter vulkanisiert wird.
A. E. Peyrusson in Limoges	Brit. Patent Nr. 22426/1908	Kohlenstofftetrachloridlösung als Isolierflüssigkeit für Elektroden usw.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	Brit. Patent Nr. 18193/1909, franz. Zusatzpat. Nr. 12469 (zu Nr. 408370)	Papier und Azetylzellulose = Isoliermittel.
C. Cordes in Magdeburg	Brit. Patent Nr. 30548/1909	Ungesättigte Fettsäure oder ihre Glyzeride werden mit Wasserstoff in Gegenwart von Kontaktsubstanzen behandelt = Isolierstoff.
Leon Lilienfeld in Wien	Brit. Patent Nr. 636/1910	Trocknende Oele (chines. Holzöl) oder deren Fettsäuren oder Derivate werden mit Amidoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Derivaten und einem geeigneten Kondensationsmittel behandelt = Harzersatz.
Harry Sugle in Tifeshire	Brit. Patent Nr. 1021/1910	Oxydieren eines Gemisches von Leinöl, Harz oder Harzpech im Gemisch mit einem nicht- od. halbtrocknenden Oel = Isoliermasse.
William David Ashton Bost in Paisley	Brit. Patent Nr. 2903/1910	Mischung von karbonisiertem Holzmehl, Holzspänen u. dgl. mit Papierbrei und event. harzsaurem Aluminium = Hitzeisoliermasse.
W. F. Reid in Addleston (Surrey)	Brit. Patent Nr. 9858/1910	Ein Gemisch von Korkpulver und Leinöl wird mit Paraffinwachs behandelt = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 13946/1910, Nr. 5165/1911 u. Nr. 5167/1911	Gemisch eines Aldehydphenol-Kondensationsprodukts und eines (fetten) Peches in Amylazetat = Isoliermasse.
Harols Jackson in Garatany (Lancaster)	Brit. Patent Nr. 4332/1912	Man mischt Papierbrei und mechanisch hergestelltes Kollodium oder ebensolche Zellulose = Isoliermasse.
M. Braine	Franz. Patent Nr. 320735	Harzrückstand der Lackfabrikation und eventuell Torf = Isoliermasse.
Société Française des Câbles Éléctriques	Franz. Patent Nr. 331230	Kolophonium wird in Gegenwart eines Oxydationsmittels destilliert = Isoliermasse.

Erfinder, bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Société Anonyme le Carbone	Franz. Patent Nr. 321 654	Zelluloid als Isoliermaterial.
V. E. Boitelet und F. Spiegel	Franz. Patent Nr. 356 028	Animalische Fasern oder Torf o. dgl. werden zerkleinert mit einem Kohlenwasserstoff erhitzt = Isolierstoff.
Frederick Maria Eckert	Franz. Patent Nr. 367 836	Man mischt Kautschuk o. dgl. und eine faserartige Masse von großer Widerstandsfähigkeit und setzt ihr Harz, Oel oder Glyzerin und nach inniger Mischung und Pressung Füllstoffe zu = Isoliermasse.
J. L. Smith und Th. Harden	Franz. Patent Nr. 369 616	Gemisch von Stearin, Vaselin, Methylalkohol = Isoliermittel.
E. Lamort und M. Lamort	Franz. Patent Nr. 373 407	Aus Papierbrei erhaltene Hydrozellulose wird als Isoliermittel angewendet.
W. Appleyard	Franz. Patent Nr. 374 114	Kartonpapier wird mit einer Lösung von Asphalt und Harz imprägniert = Isolierstoff.
Société d'Exploitation des Brevets Dalter	Franz. Patent Nr. 375 092	Zelluloseesterlösungen als Isoliermittel angewendet.
E. Peyrusson	Franz. Patent Nr. 393 372, brit. Patent Nr. 22 426/1908	Tetrachlorkohlenstoff als Isoliermittel.
J. E. Glenister u. G. W. Glenister	Franz. Patent Nr. 398 227	Gedrehte Papierbänder als Isoliermittel.
L. E. Jannin	Franz. (Zusatz-) Patent Nr. 11 385 (zu Nr. 399 714)	Gemisch von Glyzerin und Gelatine wird mit Formaldehyd behandelt = Isolierüberzug.
Société Industrielle des Téléphones	Franz. Patent Nr. 403 416	Papier wird mit Kautschuk behandelt = Isoliermittel.
Société J. Bocuze et Cie.	Franz. Patent Nr. 403 725	Denitrierte Zellulose od. unentflammbares Zelluloid als Isoliermittel verwendet.
Carl Mijnssen	Franz. Patent Nr. 411 298, schweiz. Patent Nr. 51 839	Man stellt Isolierblätter her, indem man Schichten von Zelluloseazetat mit solchen von Nitrozellulose, Harz, Asphalt, Gelatine und Kasein verbindet.
Société Debauge et Cie.	Franz. Patent Nr. 413 063	Stearinpech o. dgl. wird in Alkohol, Benzin o. dgl. gelöst = Isoliermittel.
Société Debauge et Cie.	Franz. Patent Nr. 418 347	Azetylzellulose in Tetrachloräthan gelöst = Isoliermittel.
The International Refrigerating Insulator Syndicate Limited	Franz. Patent Nr. 418 666	Man mischt Papierbrei mit karbonisiertem Holz (Holzstücken) und gibt dem Gemisch Aluminiumresinat zu = Isoliermasse.
Société Debauge et Cie.	Franz. Patent Nr. 15 217 (Zusatz zu Patent Nr. 418 347	Azetylzellulose wird mit Hexachloräthan in Tetrachloräthanlösung behandelt = isolierender Lack.
Jan G. Jurgens u. Herm. Timpe	Franz. Patent Nr. 420 164	Zellulosehydrat wird mit Alkalialbuminat gemischt und erhitzt = Isolationsmaterial.
M. Meirowsky	Franz. Patent Nr. 428 687	Fasern od. Glimmer werden mit einem Phenolformaldehydharz gemischt = Isoliermasse.
J. E. Brandenberger	Franz. Patent Nr. 433 999	Blätter, aus Viskose erhalten = Isoliermittel.
Société P. Putois & Cie.	Franz. Patent Nr. 443 912	Hornstaub wird event. nach Zusatz von Blut, Leim usw. unter Druck erhitzt und aus der Masse werden Platten gepreßt = Isoliermaterial.
P. G. M. Barris	Franz. Patent Nr. 445 452	Oxydiertes Leinöl, allein oder im Gemisch mit Harzen, Gummi o. dgl. = Isoliermasse.
Carl Jung, Adolf Brecher u. Adolf Kittel in Wien	Oesterr. Patent Nr. 2369, brit. Patent Nr. 26 397/1898	Gemisch aus (von Magermilch gewonnenem) Kasein mit (in Alkohol, bezw. Terpentin gelösten) Harzen, vornehmlich Mastix od. Sandarak nebst etwas Bernstein und event. auch Zellulose, welcher Mischung Farbzusätze gegeben werden können = Isoliermasse.
Hermann Kirchhoff in Georgenthal i. Thür.	Oesterr. Patent Nr. 4920	Reine, völlig entfettete Hader- oder sonstige Faserstoffe (mit Ausnahme von Torffasern) werden mit tierischem Eiweiß imprägniert = Dichtungsmasse.
Frischauer & Comp. in Wien	Oesterr. Patent Nr. 6369	Japanischer Rhus-Lack als Isolierlack.
G. E. Heyl-Dia in Manchester	Oesterr. Patent Nr. 7745	Aus Lagen von Kautschuk, vulkanisiertem Kautschuk, Bitumen o. dgl. hergestellte Isoliermasse.
Siemens & Halske A.-G. in Wien	Oesterr. Patent Nr. 15 141	Aus fettsauren Salzen gesättigter Fettsäuren bestehende vulkanisierte Isoliermassen.
Heilpern & Haas in Wien	Oesterr. Patent Nr. 17 197	Isoliermasse, bestehend aus von bei 300—400° C übergehenden Destillationsprodukten des Steinkohlenteers, dem eventuell als Verdickungsmittel Naphtalin, Destillationsprodukte oder Rückstände eines Mineralöls, Harze oder Gemenge derselben zugesetzt werden.

(Fortsetzung folgt.)

Die Azetylzellulosen.

Von Henry Barthélemy.*)

Die „Zelluloseazetate" genannten Produkte weisen zur Zeit eine Mannigfaltigkeit auf, daß es für den Verbraucher — ob er nun Zelluloid, Lack, Films für kinematographische Zwecke oder Aeroplanstoffe fabriziert — von großer Wichtigkeit ist, über die Qualität der angebotenen Ware genau unterrichtet zu sein. Ein großer Irrtum wäre es zu glauben, daß eine einfache mechanische Prüfung allein für die Qualität des Produkts eine Garantie bietet. So kann eine Azetatzellulose wohl sehr schöne Films liefern, kann aber für diesen Zweck vollkommen ungeeignet sein. Ebenso wie bei der Nitrozellulose, deren Unbeständigkeit durch die schrecklichen Unglücksfälle mit Kriegspulver reichlich bekannt ist, findet sich nämlich dieselbe Unbeständigkeit bei den Azetatzellulosen wieder. Schlecht stabilisierte Zelluloseazetate verbreiten nach wenigen Monaten einen

*) Moniteur scientifique [5] Tome 111, 2 S. 549—554, 1913. (Deutsch von E. Kindscher.)



sehr starken Geruch nach Essigsäure, der auf eine mehr oder weniger fortgeschrittene Zersetzung hindeutet. Im folgenden sollen nun diejenigen Versuche im einzelnen besprochen werden, die es dem Chemiker ermöglichen, sich über die Qualität einer Ware ein Bild zu machen. Vorher sind aber einige Betrachtungen bezüglich der Chemie der „Azetate“ für das Verständnis des Folgenden notwendig.

Der Grundstoff, die Zellulose, ist ein wohl definierter Körper, der die Dichte 1.54 besitzt und im trockenen Zustande der Bruttoformel $[C_6 H_{10} O_5]$ n entspricht, über dessen chemische Konstitution aber noch keine Klarheit herrscht. Ausgehend von der Nitratation, deren Maximum mit dem Hexanitrat der Zellulose (für n = 2) erreicht ist, und auf anderen Betrachtungen fußend, deren Erörterung hier aber zu weit führen würde, schlug Léo Vignon vor etwa 15 Jahren für den einfachsten Zellulosekern $[C_6 H_{10} O_5]$ folgendes Schema vor:

```
         CH—OH                               HO—CH————CH—OH
        /     \                                 |  /O\  |
HO—CH    O    CH—OH                             CH/    \CH
  |    /  \   |          und Green:             |       |
  CH          CH                               CH2      CH·OH
  |           |                                   \    /
  O—————————CH2                                     O
```

Cross und Bévan dagegen konnten in ihren bemerkenswerten Arbeiten über die Zellulose die sichere Existenz eines Zellulosetetraazetats (für $C_6 H_{10} O_5$) nachweisen und indem sie demgemäß 4 Hydroxylgruppen für den einfachsten Komplex $C_6 H_{10} O_5$ annahmen, schlugen sie folgende Schemata vor, die den chemischen Eigenschaften der Zellulose auch besser Rechnung tragen.

```
              /CO\
        HO—CH      CH—OH
           |        |
        HO—CH      CH—OH
              \    /
               CH2
           für C6H10O5

     CH ————————————————————————— C(OH)
    /  \                          /    \
HO—CH   CH—OH              HO—CH       CH—OH
   |     |                     |         |
HO—CH   CH—OH              HO—CH       CH—OH
    \   /                         \    /
    C(OH) ————————————————————————— CH
           für (C6H10O5)2
```

Die Azetilierung gehört also in das Gebiet der Esterifizierung der Polyalkohole. Durch die vier Hydroxylgruppen und dadurch, daß in $(C_6 H_{10} O_5)$n die Größe des Faktors n unbestimmt ist, wird es leicht erklärlich, daß die Azetatzellulosen in sehr großer Mannigfaltigkeit existieren können, um so mehr noch, als gewisse Azetylierungsmethoden eine intramolekulare Veränderung hervorrufen, so daß es dann sehr schwierig ist, Beziehungen zwischen dem gebildeten Produkt und der einfachen Zellulose zu finden. Ferner kann man sich einen Teil dieser Hydroxylgruppen bereits durch Salpetersäure, Ameisensäure oder Benzoesäure esterifiziert denken. Dadurch würden eine Menge neuer „gemischter Ester“ möglich, die durch die verschiedenen in den Zellulosekomplex eingeführten Säureradikale teilweise die individuellen Eigenschaften der entsprechenden einfachen Ester in sich vereinigen würden.

Indessen scheint es, wie ich mich durch eigene Versuche überzeugen konnte, unmöglich zu sein, eine Azetylzellulose im engsten Sinne des Wortes durch direkte Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu erhalten, wenn man unter Bedingungen arbeitet, die eine Veränderung der Zellulose nicht zulassen. 10 g sehr reiner Zellulose, deren Kupferzahl praktisch gleich Null war, wurden zwei Wochen lang bei einer Temperatur von 60—65° C der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, das sorgfältig von Azetylchlorid befreit worden war, unterworfen, ohne daß eine wahrnehmbare Gewichtsvermehrung zu bemerken war. Damit die Esterifizierung stattfindet, ist es notwendig, daß vor oder während dieser Operation, die charakteristischen Gruppen der „Hydro-“ oder „Oxyzellulosen“ in Erscheinung treten, die sich bekannterweise z. B. mit Fehlinger Lösung nachweisen lassen. Die Verwendung von „Katalysatoren“, wie sie in der Patentliteratur zu finden ist und auch der Vorschlag, höhere Temperaturen als 120° zur Anwendung zu bringen, haben nur den einen Zweck, diese molekulare Veränderung hervorzurufen, dank deren die Esterifizierung möglich wird. Von der zweckentsprechenden Verwendung dieser verschiedenen Körper hängt die Qualität des fabrizierten Produkts ab. Zwischen der „Zellulose“ und der „Hydrozellulose von Gérard“ gibt es eine ganze Reihe von Hydrozellulosen mit abnehmender Zähigkeit. Sache des Chemikers ist es, den Katalysator und die Reaktionstemperatur so zu wählen, daß die Hydrolyse der Zellulose, verglichen mit den zwei vorerwähnten Typen, mehr zur ersten als zur zweiten führt. Andernfalls werden die Produkte spröde und für die Industrie der plastischen Materialien unverwendbar.

Qualitative Prüfung. Die „Zelluloseazetate“ sind der Mehrzahl nach in reiner Ameisen- und Essigsäure, in Chloroform, in Tetra- und Pentachloräthan, Dichloräthylen, Azeton, Methyl- und Aethylformiat, Di- und Triazetin, Epi- und Dichlorhydrin, sowie in reinem Pyridin etc. löslich. Beim Verdampfen ihrer Lösungen auf einer glatten Oberfläche geben sie „Films“ oder Häutchen, deren Beschaffenheit mit ihrer Herkunft wesentlich wechselt,

10 g einer Durchschnittsprobe werden in einer Mischung von 190 g trockenem Tetrachloräthan und 10 g 96—98%igem Methylalkohol gelöst. Ist die Lösung vollständig, (was im allgemeinen 1 bis 2 Tage erfordert, wenn man die Masse oftmals umschüttelt und eventuell vorhandene Klümpchen zerdrückt) so breitet man einen Teil derselben auf einer gut gereinigten und mit einem Pinsel abgestäubten Glasplatte aus. Eine vollständige Ausbreitung läßt sich auf verschiedene Weise erzielen, so daß es jedenfalls bei einiger Praxis nicht schwierig ist, tadellose Films zu erhalten, besonders wenn man zur Vermeidung von Streifen beim Abtropfenlassen der überschüssigen Flüssigkeit die Glastafel leicht hin und her balanziert. Die Verdampfung des Lösungsmittels hat in einem sehr sauberen Trockenschrank bei mäßiger Temperatur zu erfolgen. Es verbleibt dann bei guter Qualität der Azetatzellulose ein Häutchen, das schöne Transparenz und große Geschmeidigkeit besitzt. Die Prüfung auf Reinheit nimmt man dann mit einer Lupe oder besser einem Fadenzähler vor. Man darf bei dieser Prüfung keine ungelösten Teile, Baumwollreste, Staub etc. wahrnehmen, da derartige Unreinheiten die Azetatzellulose zur Herstellung von transparenten Produkten unbrauchbar machen.

Nach der vollständigen Trocknung des Films, von der man sich durch die Abwesenheit eines süßen Geschmacks beim Kauen zwischen den Zähnen überzeugen kann, schneidet man sich aus ihm eine Probe von gleichmäßiger Breite heraus und mißt die mittlere Dicke. Durch den Zugversuch zwischen den Backen eines Dynamometers erkennt man die Bruchlast und Verlängerung pro Quadratmillimeter.

Viskositätsmessungen erlauben eher dem Chemiker, daß er sich vom Plastifizierungs- oder Lösevermögen der verschiedenen Flüssigkeiten überzeugen kann, als daß sie ihm als sichere Kontrolle der Qualität einer Azetatzellulose dienen können. Fast immer entspricht eine Vermehrung des Flüssigkeitsgrades des Produkts einer tiefgreifenderen Hydrolyse des Zellulosekomplexes und demgemäß einer Verminderung der Zähigkeit. An den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Messungen ist deutlich zu ersehen, wie groß der Einfluß von Agentien, die die Azetylzellulose nicht lösen, auf die Viskosität sein kann. So vermindert z. B. Methylalkohol, zu 10% dem Tetrachloräthan zugesetzt, die Viskosität im Verhältnis 5 : 1.

Azetylzellulose in g	Tetrachloräthan in g	Methylalkohol in g	Triazetin in g	Viskosität in Sekunden bei 20° nach Cochius	Viskosität in Sekunden bei 20° im Verhältnis zu destilliertem H_2O
10	200	—	—	179	21,4
10	180	20	—	34,8	4,17
10	160	20	20	72,5	8,68
10	160	40	—	36,1	4,32

Ob diese Tatsache der Gegenwart freier OH-Jonen zuzuschreiben ist, die sicherlich diese intramolekulare Veränderung hervorrufen würden, wäre vom physikalisch-chemischen Standpunkte interessant zu erforschen.

Bei der Prüfung unter der Lupe oder dem Mikroskop erscheint die Azetatzellulose je nach dem Herstellungsverfahren entweder mit der Struktur der als Ausgangsmaterial dienenden Zellulose oder in Form weißlicher mehr oder weniger bröcklicher Massen ohne eine bestimmte Struktur. Unter der Wirkung von „Jod-Schwefelsäure“ oder „Jod-Chlorzink“ färbt sie sich rein gelb. Eine blaue Färbung mit „Diphenylamin-Schwefelsäure“ (1 g reines Diphenylamin, 50 g Schwefelsäure von 66° Bé) zeigt die Anwesenheit von Salpetersäure an und es handelt sich in diesem Falle um „Nitroazetate“, d. h. gemischte Zelluloseester. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts geschieht entweder im Nitrometer von Lunge oder nach dem Verfahren von Schlösing. Die Durchdringbarkeit für Wasser kann ebenfalls unter dem Mikroskop vorgenommen werden, indem man vor und nach längerer Berührung mit Wasser mikrometrische Messungen anstellt. Im allgemeinen ist sie gleich Null oder doch sehr gering.

Im polarisierten Lichte erscheint ein dünnes Fädchen von Azetatzellulose gräulich ebenso wie wenig nitrierte Zellulose, während Zellulose selbst rein gelb oder rötlich ist.

Alle „Azetate“ werden verseift, wenn man sie mit Laugen erhitzt. Eine charakteristische Reaktion ist folgende: Versetzt man etwa 1 g Azetatzellulose mit 1 ccm absolutem Alkohol und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt mäßig, so tritt deutlich der Fruchtgeruch von Essigsäureäthylester auf. Erhitzt man etwas Azetatzellulose, das mit Arsenik bestäubt ist, auf einem Porzellandeckel, so tritt deutlich Kakodylgeruch auf; diese Reaktion ist aber nicht für Azetate charakteristisch, da sowohl die Propionate und Butyrate der Zellulose, als auch die Zellulose selbst dieselbe geben.

Quantitative Analyse. Liegt die Azetylzellulose in kompakten Stücken vor, so muß sie zunächst gut zerkleinert werden. Dann wiegt man 10 g des erhaltenen Pulvers in einem flachen Wägegläschen oder zwischen zwei Uhrgläsern ab und trocknet bei 65—70° in einem Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz. Eine gute Azetatzellulose darf dabei nicht mehr als 1—1,5 Prozent Feuchtigkeit verlieren. — Der Aschengehalt wird in folgender Weise ermittelt. 5 g Substanz werden im Platin- oder Porzellantiegel in der Muffel oder auf dem Bunsenbrenner verbrannt. Man gibt eine kleine Menge Ammonkarbonat zu und glüht auf dem Gebläse bis zur Gewichts-

konstanz. Das Maximum soll bei 0,4—0,6 Prozent liegen. — Zur Bestimmung des Gehaltes an Azetylgruppen sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Die älteste ist die von Perkin. Man läßt 0,5 g Substanz in 30 ccm Alkohol quellen, fügt 2—4 ccm Schwefelsäure zu und destilliert das Ganze unter zeitweiligem Zusatz von etwas frischem Alkohol. Der gebildete Essigsäureäthylester wird mit dem Wasserdampf in ganz normaler Kalilauge aufgefangen und durch Kochen der Lösung verseift. Durch Titration wird dann die Menge der gebildeten Essigsäure bestimmt; die Resultate dieses Verfahrens sind aber wenig befriedigend. 1906 schlug Ost folgende Methode vor. Man behandelt die Azetylzellulose mit Schwefelsäure (1 : 1) und läßt diese Lösung 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Darauf wird mit Wasser verdünnt und destilliert. Der Wasserdampf nimmt die Essigsäure mit sich und das Destillat wird in $^1/_5$ normalem Barytwasser aufgefangen. So einfach das Prinzip des Verfahrens erscheint, so ist die Ausführung doch mit Schwierigkeit verknüpft. Um zu einigermaßen befriedigenden Resultaten zu gelangen, muß man sich jedesmal nach der Titration davon überzeugen, daß bei erneuter Destillation keine Essigsäure mehr übergeht. Man muß also einigemale die Bestimmung unterbrechen, was natürlich der Genauigkeit der Ergebnisse nicht förderlich ist (Fehlergrenze $\pm$ 2 Proz.).

Im folgenden wird eine Bestimmungsform beschrieben, deren Fehlergrenze bei etwa $\pm$ 0,5 Prozent liegt. 2 g gut zerkleinerter Substanz werden in einen Erlenmeyerkolben von 200 ccm gegeben. Mit Hilfe einer Pipette gibt man 40 ccm normale Sodalösung zu und verschließt das Gefäß gut mit einem Stopfen, der von einer Glasröhre durchbohrt ist. Diese Glasröhre trägt oben eine Kautschukkappe mit einem Einschnitt in der Längsrichtung, so daß aus dem Gefäß Luft austreten kann, die Laboratoriumsluft aber abgehalten wird. Dann setzt man den Erlenmeyer in einen Trockenschrank von 85—90°, schüttelt von 4 zu 4 Stunden zwei bis dreimal um und läßt dann bis zum nächsten Morgen stehen. Nach etwa 16 Stunden, welche Zeit zur vollständigen Verseifung genügt, gibt man den Inhalt des Erlenmeyers in einen Meßkolben und füllt auf 250 ccm auf. Der Ueberschuß an Soda wird mit $^1/_5$ normaler Schwefelsäure in 50 ccm der Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein oder Kongorot titriert. Auf jeden Fall ist es gut, durch Rücktitration mit $^1/_5$ normaler Sodalöung den Farbenumschlag zu kontrollieren, da die gelbe Farbe, die die Lösung während der Verseifung angenommen hat, die Erkennung der Farbenänderung etwas erschwert. Wenn n ccm $N/_5$ Schwefelsäure notwendig waren, um den Farbenumschlag zu bewirken, so ergibt sich:

$$\frac{\left[40\ \text{ccm} - \frac{n\ \text{ccm} \times 250}{5 \times 50}\right] \times 43 \times 100}{1000 \times 2\ \text{g}} = (CH_3-CO)\,\%.$$

Nach dem gefundenen (CH_3CO) - Prozentgehalt kann man dann nach der folgenden Tabelle die Art der untersuchten Azetylzellulose ableiten.

Azetylzellulose	Formel	Prozent Azetyl
Mono-Azetylzellulose . .	$C_{12}H_{19}O_{10}\ (CH_3CO)_1$	11,75
Di- „ . .	$C_{12}H_{18}O_{10}\ (CH_3CO)_2$	21,08
Tri- „ . .	$C_{12}H_{17}O_{10}\ (CH_3CO)_3$	28,67
Tetra- „ . .	$C_{12}H_{16}O_{10}\ (CH_3CO)_4$	34,96
Penta- „ . .	$C_{12}H_{15}O_{10}\ (CH_3CO)_5$	40,26
Hexo- „ . .	$C_{12}H_{14}O_{10}\ (CH_3CO)_6$	44,80
Hepta- „ . .	$C_{12}H_{13}O_{10}\ (CH_3CO)_7$	48,70
Okto- „ . .	$C_{12}H_{12}O_{10}\ (CH_3CO)_8$	52,12

Jedesmal ist diese Ableitung aber nur dann praktisch anwendbar, wenn die qualitative Analyse gezeigt hat, daß keine anderen Säureradikale als CH_3CO vorhanden sind und wenn die Azetylzellulose kein allzugroßes Reduktionsvermögen gegen Pasteursche und Fehlingsche Lösung gezeigt hat.

Spezialversuche: Die Kenntnis der Kupferzahl ist deswegen von Interesse, da sie innig mit der Qualität der Azetylzellulose verknüpft ist. Je kleiner sie nämlich ist, desto größer ist die Zähigkeit und die Viskosität des Produkts. Als Grenze kann man 10 Prozent betrachten, welche Zahl nicht wesentlich überschritten werden darf. 2 g fein verteilte Substanz werden 30 Minuten in einem Erlenmeyer mit 50 ccm Wasser bei 60—70° digeriert. Man schüttelt von Zeit zu Zeit um, damit ein Zusammenballen vermieden wird. Nach dieser Zeit gibt man 100 ccm Pasteursche oder Fehlingsche Lösung zu und läßt 1 Stunde auf dem Wasserbad stehen. Dann wird das Gefäß mit einem Rückflußkühler versehen, um eine stetige Konzentrierung zu vermeiden und zum Sieden erhitzt. Nach 10 Minuten filtriert man, wäscht mit kochendem Wasser bis zur neutralen Reaktion und bestimmt das zurückgehaltene Kupfer durch Veraschen oder elektrolytisch. Die Menge des gefundenen Kupfers in Prozenten berechnet, gibt die Kupferzahl der untersuchten Azetatzellulose.

Wie schon im Anfange dieses Artikels bemerkt wurde, sind die Azetatzellulosen ebenso wie die Nitrozellulosen mit dem Fehler der Unbeständigkeit behaftet, aber die Zersetzung der ersteren führt nicht zu solchen schweren Unfällen, wie sie bei Nitrozellulosen bekannt sind. Immerhin ist es notwendig, eine Stabilitätsprüfung vorzunehmen, wenn man die Waren länger auf Lager halten will und wenn man eine spätere Zersetzung der Produkte mit ihren ärgerlichen kommerziellen Weiterungen vermeiden will. Die einfachste Art einer derartigen Prüfung ist die folgende: 10 g Material werden in einem flachen Wägegläschen von etwa 35—40 mm Durchmesser eingewogen und das Wägegläschen außerdem mit zwei Stücken Lackmuspapier beschickt, von denen das eine blauen, das andere neutralen Farbton besitzt. Dann setzt man das Gefäß in einen Trockenschrank, der auf 95—100° gehalten wird. Der Deckel des Wägegläschens muß leicht aufgesetzt werden, damit die entstehenden Gase entweichen können. Bei guten Azetatzellulosen muß die neutrale Färbung während eines Tages erhalten bleiben und das blaue Papier darf die neutrale Färbung erst nach 48 Stunden annehmen. Klar ist es, daß eine derartige Methode sehr unvollkommen ist und nur eine ganz angenäherte Vorstellung von der Beständigkeit eines Produkts zuläßt. Vorzuziehen ist folgendes Verfahren: 5 g feinzerteilte Azetatzellulose werden in einen Trockenapparat, nach Emmerling, oder einfacher in ein U-Rohr von 15—20 mm Durchmesser und 180 mm Höhe eingeführt und dieses fast vollständig in ein Oelbad eingetaucht, das auf 123 bis 125° gehalten wird. Man läßt einen sehr langsamen, kohlensäurefreien Luftstrom hindurchstreichen, der die gebildete Essigsäure mit fortnimmt und sie in eine Vorlage bringt, die mit $^1/_{50}$ normaler Natronlauge beschickt ist.

Nach 3 Stunden gibt die Titration der überschüssigen Lauge ein ziemlich genaues Bild von der Beständigkeit der Azetatzellulose. Eine Azetatzellulose z. B., die 2 Jahre alt war, vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt wurde und keinen Geruch nach Essigsäure zeigte, lieferte nach dieser Methode 0,00348 g Essigsäure pro Gramm Azetatzellulose. Demnach kann man eine Azetatzellulose praktisch als genügend stabil betrachten, wenn der Stabilitätsfaktor etwa 0,3 beträgt, wo unter Stabilitätsfaktor eines Materials die Menge Essigsäure zu verstehen ist, die es unter den angegebenen Bedingungen für 100 g Material verliert.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. 264925 vom 16. IV. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Polymerisationsprodukten aus Butadien und seinen Homologen. Es wurde gefunden, daß Butadien und seine Homologen in sehr kurzer Zeit zu neuen und eigenartigen Produkten polymerisiert werden können, wenn man sie der Einwirkung der Haloide des Bors aussetzt. Die gebildeten Körper sind nach der angewandten Temperatur und den Mengenverhältnissen dickflüssig, zähflüssig, weich, plastisch bis zerrieblich spröde. Die Farbe variiert von fast farblos bis tief dunkelbraun. Die Produkte haben mit Kautschuk nichts gemein und sollen als Harz- oder Schellackersatz Verwendung finden. Es werden z. B. durch 500 Teile Isopren, die sich in einem mit stark gekühltem, sehr wirksamen Rückflußkühler verbundenen Gefäß befinden, einige Blasen Borfluorid geleitet. Unter heftigem Aufsieden setzt alsbald eine stürmische Reaktion ein, die mit der Bildung eines gelbbraunen, klaren, durchsichtigen Körpers ihr Ende findet. Durch Umlösen aus Benzol, Chloroform oder Aether kann der neue Körper gereinigt werden. In Alkohol ist er unlöslich. Es können auch verwendet werden β-γ-Dimethylerythren, Erythren, α-Methylerythren, β-Isobutylerythren, α-α-Dimethylerythren usw. Ebenso können an Stelle von Borfluorid, Bortrichlorid oder andere Borhaloide oder Mischungen von Borhaloiden Verwendung finden. Auch kann die Reaktion in Gegenwart von indifferenten Verdünnungsmitteln ausgeführt werden. S.

D. R.-P. Nr. 265172 vom 28. IV. 1912. Dr. Carl Engler in Karlsruhe i. B. und Dr. Hermann Staudinger in Zürich. Verfahren zur Darstellung von Butadien und Butadienhomologen. Es ist bekannt, daß man durch hohes Erhitzen von niedrigsiedenden Petroleumwasserstoffen Butadien erhalten kann. Die Ausbeuten sind aber dabei nur sehr gering. Ferner ist ein Verfahren zur Herstellung von Erythren in der französischen Patentschrift Nr. 437387 beschrieben, das darin besteht, daß man Petroleum bezw. Petroleumfraktionen oder Rückstände mit Hilfe von heißen Kontaktkörpern oder heißen Flächen zersetzt und aus den so erhaltenen Gasgemischen das Erythren abscheidet. Es wurde nun gefunden, daß die Zersetzung von niedrigsiedenden Petroleumkohlenwasserstoffen wie auch des gewöhnlichen Brennpetroleums viel günstiger verläuft, wenn man statt wie bei dem obigen Verfahren die Dämpfe unter Atmosphärendruck auf hohe Temperatur zu erhitzen, die Kohlenwasserstoffdämpfe in verdünntem Zustande der hohen Temperatur aussetzt. Unter diesen Bedingungen lassen sich nicht nur die Destillate des Rohpetroleums wie Petroläther, Brennpetroleum günstig zersetzen, sondern

es können auch Rohpetroleum und Petroleumrückstände wie Schmier- und Massut viel glatter zur Zersetzung gebracht werden als beim Arbeiten unter Atmosphärendruck. Das neue Verfahren unterscheidet sich durch folgende Punkte vorteilhaft von den bisher zur Zersetzung von Petroleumkohlenwasserstoffen angewandten: Beim Arbeiten unter Atmosphärendruck werden die genannten Kohlenwasserstoffgemische hauptsächlich die höher siedenden, zum größten Teil vollständig zersetzt und es scheidet sich bei dem Prozeß sehr reichlich Kohle und hochsiedender Teer ab, ferner bilden sich viel gasförmige Produkte wie Wasserstoff und Methan. Erhitzt man hingegen die Kohlenwasserstoffdämpfe in verdünntem Zustande, so ist die Kohlenabscheidung geringer, ferner tritt die Bildung der gasförmigen Produkte zurück, dagegen bilden sich reichlicher Butadien und Butadienhomologe. Außerdem wird bei dem neuen Zersetzungsverfahren eine große Menge höher siedender Produkte gewonnen, die sich unter den gleichen Bedingungen, also wieder durch Erhitzen der Dämpfe in verdünntem Zustande auf hohe Temperatur in Butadien und Butadienhomologe zersetzen. Diese Produkte sind stark ungesättigt und können auch sonstige technische Verwendung finden, z. B. die von 100 bis 200° übergehenden Teile als Terpentinölersatz. Zur Darstellung des Kautschuks aus Butadien und Butadienhomologen ist es nicht nötig, diese Kohlenwasserstoffe durch sorgfältige fraktionierte Destillation zu isolieren und so von beigemengten Aethylen- und Paraffinkohlenwasserstoffen zu befreien, sondern es können die gesamten von — 20 bis + 100° übergehenden Anteile, die aus einem Gemisch von Butadienkohlenwasserstoffen bestehen, direkt erhitzt werden, eventuell nach Zusatz geeigneter Katalysatoren; die Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe werden so in kautschukähnliche Massen übergeführt, wonach die Aethylen- und Paraffinkohlenwasserstoffe dann leicht zu entfernen sind. Z. B. wurde die Zersetzung der Kohlenwasserstoffdämpfe in einer eisernen Röhre von 1 m Länge und 2 cm lichter Weite vorgenommen. Das Eisenrohr war mit Tonscherben gefüllt und wurde durch einen elektrischen Ofen auf 700° erhitzt. An der einen Seite war das Rohr mit einer Reihe von Kondensationsgefäßen und schließlich mit einer gut wirkenden Luftpumpe verbunden, auf der anderen Seite wurde der betreffende Kohlenwasserstoff langsam zutropfen gelassen, und zwar so, daß das Vakuum im Apparat, das anfangs 15 mm betrug, nicht über 40—50 mm sank. In den zwei ersten Vorlagen, die auf 0° gekühlt wurden, schieden sich Anteile von höherem Siedepunkt aus. In der dritten auf —80° gekühlten Vorlage wurden hauptsächlich Anteile, die unter Atmosphärendruck bis 100° sieden, kondensiert und diese Anteile enthalten die Butadienhomologen, z. B. das Isopren. Das Butadien selbst endlich konnte man in der letzten Vorlage durch Abkühlen mit flüssiger Luft verdichten. Um die Butadienkohlenwasserstoffe in Kautschuk überzuführen, werden die Anteile, die von — 20° bis + 100° destillieren, durch drei Wochen langes Erhitzen im Autoklaven am besten bei Gegenwart von wenig Sauerstoff oder Luft, oder nach Zusatz von anderen als Katalysatoren dienenden Stoffen, wie z. B. geringen Mengen Schwefeln polymerisiert. Dann wird die Reaktionsmasse mit Wasserdampf behandelt. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil besteht aus den Polymerisatiansprodukten der Butadienkohlenwasserstoffe, einer kautschukähnlichen Masse, während die wasserdampfflüchtigen Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen ihrer Dämpfe in verdünntem Zustande neue Mengen von Butadien und Butadienkohlenwasserstoffen liefern. Die über 100° siedenden Anteile können entweder von neuem zur Darstellung von Butadienkohlenwasserstoffen dienen, oder es können einzelne Anteile zu anderen technischen Zwecken herausdestilliert werden. Die leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe können auch abgesaugt und durch Komprimieren verdichtet werden. S.

D. R.-P. Nr. 264653 vom 11. IV. 1912. Dr. Konrad Kubierschky in Eisenach. Verfahren zum Abscheiden von Kampfer aus wasserhaltigen Lösungen in Alkohol, Aether u. dgl. In einigen Zweigen der chemischen Industrie werden aus dem Betriebe wässerige Lösungen von Alkohol, Aether usw. zurückgewonnen, die bestimmte Mengen Kampfer gelöst enthalten. Bei der Rektifikation dieser Lösungen zur Wiedergewinnung des Alkohols oder Aethers in höherer Konzentration scheidet sich der Kampfer in den Destillierapparaten aus, weil er in dem wässerigen Rückstand unlöslich ist. Diese Kampferausscheidungen wirken sehr störend, weil sie zur Verstopfung der Rektifizierapparate führen und deren häufige Reinigung erforderlich machen. Auch geht stets ein erheblicher Teil des Kampfers mit dem Ablauf verloren. Das vorliegende Verfahren bezweckt, diese Störungen und Verluste zu vermeiden. Zu diesem Zwecke wird der wässerigen Alkohol- oder Aetherlösung ein Oel, z. B. Petroleum, zugesetzt und dann der Alkohol bezw. Aether abdestillert. Das schwersiedende Oel löst den hierbei ausscheidenden Kampfer auf, und zwar um so leichter, je höher die Temperatur des Oeles ist. Letzteres bleibt im Rückstand und wird von diesem mittels einer geeigneten Vorrichtung, z. B. durch die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte getrennt. Den Kampfer läßt man dann durch Abkühlung aus dem Oel auskristalliseren, während das kalte, mit Kampfer gesättigte Oel wieder vorgewärmt und von neuem als Lösungsmittel in den Rektifizierapparat zurückgeführt wird. Das Verfahren läßt sich sowohl bei periodisch als bei kontinuierlich arbeitenden Destillierapparaten anwenden. Eine Zeichnung ist der Patentschrift beigefügt. S.

D. R.-P. Nr. 264902 vom 15. V. 1912. Otto Nauck in St. Petersburg. Verfahren zur Darstellung von Isopren und Erythren oder eines Gemisches beider Substanzen aus Fuselöl. Die Alkohole des Fuselöls werden einzeln oder gemischt nach der Dehydratation in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe nach Itapjew mittels Aluminiumoxyds oder roten Phosphors oder Chlorzinks der Einwirkung elektrisch erhitzter Metalldrähte oder erhitzten Palladiumschwamms ausgesetzt. Es wird z. B. in die Mitte eines Reaktionsrohrs von $^1/_4$ m Länge achsial ein isolierter Stab eingeführt, der an beiden Seiten mit isolierten Sternen versehen ist, die nach dem Typus der Tantallampen gebaut sind Zwischen diesen beiden Sternen werden 4—5 Windungen eines dünnen Platindrahtes (1/10—1/20 mm) gewickelt. Das Rohr wird senkrecht gestellt, in das untere geschlossene Ende des Rohres werden die Amylene mittels eines Röhrchens mit Regulierhahn eingeleitet. Die im Innern des Rohres befindlichen Platindrähte von der Gesamtlänge von etwa 1 m werden elektrisch erhitzt bis zur Rotglut (120 V., 1,6 - 2,1 A.) Die Amylene kommen, nachdem sie diesen Teil des Apparates, der durch Asbest isoliert ist, passiert haben, in einen Rückflußkühler und in einen Dephlegmator, dessen Temperatur durch einen Kühler auf 35° gehalten wird. Das entstandene Isopren wird durch das Ableitungsrohr des Dephlegmators in einen anderen Kühler geleitet, kondensiert sich hier und fließt in einen gekühlten Behälter ab. Bei passender, genügend langsamer Geschwindigkeit des Zuflusses von Amylen verläuft die Reaktion bis zu Ende. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Es wurde ferner gefunden, daß die Butylene, welche bei der Dehydratation der Alkohole des Fuselöls neben den Amylenen entstehen, bei der Einwirkung elektrisch erhitzter Metalldrähte oder erhitzten Palladiumschwamms Butadien liefern. Diese Beobachtung gestattet, unmittelbar von Fuselöl ohne vorherige Fraktion des Zwischenproduktes auszugehen. Die Mischung der Amylene und Butylene, welche unmittelbar bei der Dehydratation des Fuselöls entstehen, wird der Wirkung eines elektrisch erhitzten Nickel- oder Platindrahtes unterworfen und ergibt zum Schluß ein Gemisch von Isopren und Butadien. S.

D. R.-P. Nr. 264923 15. VIII. 1911. Zus. z. D. R.-P. 257640. Dr. Hermann Staudinger in Zürich. Verfahren zur Darstellung von Isopren. In dem Verfahren des Hauptpatentes (vergl. Kunststoffe, 3. Jahrgang, Seite 174) lassen sich an Stelle der dort benutzten Terpenkohlenwasserstoffe auch diejenigen Kohlenwasserstoffe mit Vorteil benutzten, welche als di- und eventuell höher molekulare Produkte bei der Polymerisation von Isopren und dessen Homologen stets neben Kautschuk entstehen. Man erhält auf diese Weise die entsprechenden Isoprene zurück. Die genannten Kohlenwasserstoffe, aus welchen nicht polymerisierte Isoprene zweckmäßig entfernt werden, können entweder so, wie sie durch Destillation mit Wasserdampf erhalten werden, also in rohem Zustande oder nach geeigneter Zerlegung durch fraktionierte Destillation im Vakuum zur Anwendung kommen. Es wird z. B. das bei der Polymerisation von 2.3-Dimethyl-1.3-Butadien neben kautschukartiger Substanz gewonnene, vom unveränderten Dimethylbutadien befreite und mit Dampf destillierte Oel in der im Hauptpatent beschriebenen Weise durch den elektrisch beheizten Apparat bei etwa 20 mm Vakuum geleitet. Das Destillat besteht im wesentlichen aus 1.3-Dimethyl-1.3-butadien neben höher siedenden Kohlenwasserstoffen. Auch hier kann man statt mit elektrischer Innenheizung mit einem von außen geheizten, geeignet gefüllten Rohre arbeiten. An Stelle des bei der Polymerisation des 2.3-Dimethyl-1.3-butadiens auftretenden Produkts können diejenigen Produkte verwendet werden, die bei der Polymerisation von Isopren selbst oder anderer Homologen desselben sich bilden. S.

Britisches Patent 8990 vom Jahre 1912. Knoll & Co. in Ludwigshafen. Verfahren zur Herstellung von Azetylzellulosen, die in Essigsäure und Chloroform unlöslich sind. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung der verschiedensten Katalysatoren wie Schwefelsäure, neutralen Salzen, Bisulfaten, organischen Sulfosäuren, Sulfinsäuren usw. bei der Azetylierung der Zellulose die zunächst gebildeten Azetylzellulosen, die in Essigsäure und Chloroform löslich sind, bei längerer Berührung mit den Katalysatoren und je nach deren Natur und Anwendungsweise und je nach ihrer Menge und innegehaltenen Temperatur mehr oder weniger rasch in neue Azetylzellulosen übergehen, die durch ihre Unlöslichkeit in Chloroform und Essigsäure von den zunächst gebildeten Produkten verschieden sind. Für diese Umwandlung ist es unwesentlich, ob die in Chloroform und Essigsäure löslichen Azetylzellulosen gelöst oder ungelöst sind. Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Azetylzellulosen sind unlösliche Triazetate, die aus löslichen Triazetaten entstehen ohne teilweise Verseifung, wie sie bei dem Verfahren der britischen Patentschrift 20672 vom Jahre 1910 sich vollzieht. Als unlösliche Triazetate unterscheiden sie sich auch von den unlöslichen Produkten mit niedrigerem Azetylierungsgrad, wie sie nach der britischen Patentschrift 5016 vom Jahre 1907 durch teilweises Azetylieren von Zellulose erhalten werden. Es wird z. B. eine haltbare Lösung von Azetylzellulose, die aus 1 Teil Zellulose, 4 Teilen Essigsäureanhydrid und 5 Teilen Eisessig unter Zusatz von 0,1 Teil Methylaminbisulfat (mit etwa 10% neutralem Salz) durch Lösen bei 70° C. hergestellt ist, nach Abkühlung mit etwa 0,015 Teilen Schwefelsäure oder 0,025 Teilen Sulfoessigsäure versetzt und stehen gelassen, bis eine Probe in Chloroform unlöslich ist. Wird eine größere Menge Säure verwendet, so scheidet sich nicht unlösliche Azetylzellulose aus, vielmehr findet eine Azetylabspaltung und eine Reduktion statt, die daran zu erkennen ist, daß die Lösung klarer wird.

Oder eine lösliche Azetylzellulose wird z. B. mit Chloroform zu einer etwa 8%igen Lösung gelöst. Zu 100 Teilen dieser Lösung gibt man etwa 1,5 Teile Chlorzink, die in ungefähr dem zehnfachen ihres Gewichtes Eisessig gelöst sind. Man läßt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sie in Chloroform unlöslich ist. Statt Chlorzink können 0,01—0,2 Teile Schwefelsäure in Eisessig zugesetzt werden. Ferner können fertige feste Azetylzellulosen in geeignet fein verteiltem Zustande mit Benzol, etwas Sulfoessigsäure und einem Lösungsmittel für die Sulfoessigsäure wie Essigsäureanhydrid oder Essigsäure bedeckt werden und damit in Berührung bleiben, bis entnommene Proben die gewünschte Unlöslichkeit zeigen. Die neuen Azetylzellulosen sind löslich in anderen Lösungsmitteln wie Ameisensäure, Oxysäuren und anderen Estern, auch in Säurederivaten der Oxysäuren und ihren Estern, wie Weinsäureestern, Diazetylweinsäureestern usw., in Säurederivaten des Glyzerins, z. B. Azetinen und Chlorhydrin, Nitromethan, Azetylentetrachlorid usw. Sie sind technisch wertvolle Produkte, die allein oder gemischt mit anderen Stoffen zu künstlichen Fäden, zu Films, Zelluloid, Firnissen u. a. m. verarbeitet werden können. Innige Mischungen mit anderen Stoffen können besonders dadurch hergestellt werden, daß man diese Stoffe zugibt während der Herstellung der unlöslichen Produkte aus den gelösten, die zugesetzten Stoffe scheiden sich mit den Azetylzellulosen aus, wenn diese unlöslich werden. Bei dem vorliegenden Verfahren tritt eine teilweise Verseifung zu unlöslichen Diazetaten nicht ein. Katalysatoren mit stark verseifender Wirkung wie Schwefelsäure und Sulfoessigsäure können daher in dem vorliegenden Verfahren nur in Abwesenheit von Wasser verwendet werden. S.

Britisches Patent Nr. 7975/1912. Dr. Eduard Rudolph Besemfelder in Charlottenburg. Verfahren zum Trocknen von Stoffen unter Anwendung anderer Dämpfe als Wasserdämpfe. Das zu trocknende Material (Holz) wird zunächst den flüchtigen Dämpfen einer Flüssigkeit (z. B. Toluol), die nicht mit Wasser mischbar ist, und dann den Dämpfen einer anderen Flüssigkeit der gleichen Art (z. B. Benzin) oder der Einwirkung von Mischungen der Dämpfe derartiger Flüssigkeiten ausgesetzt. K.

Französisches Patent Nr. 453835. Knoll & Co. Verfahren zur Herstellung von organischen Säureestern der Zellulose. Das Verfahren bezieht sich auf die Ueberführung in Azeton unlöslicher Azetylzellulosen in in Azeton sehr lösliche und viskose Lösungen liefernde Produkte. Die in Azeton unlöslichen Azetylzellulosen werden durch Erhitzen in gelösten oder stark gequollenen Zustand übergeführt. Diese Umwandlung wird vorteilhaft in Gegenwart schwach hydrolytisch spaltender Katalysatoren wie Sulfate, Bisulfate, Chlorhydrate oder Nitrate mit oder in Abwesenheit von Säureanhydriden, ohne Wasser ausgeführt, sie kann auch durch Wasser allein ohne Katalysatoren erreicht werden. In Gegenwart von Säureanhydriden kann das Wasser auch durch andere, die Anhydride zersetzende Stoffe, wie Alkohol, Glyzerin u. a. ersetzt werden. Das Verfahren beruht auf der neuen Erkenntnis, dass die Verseifung und die hydrolytische Spaltung der Azetylzellulose zur Umwandlung azetonunlöslicher Produkte in azetonlösliche sich nur in schwachem Maße vollziehen darf, wenn man viskose Lösungen erhalten will. Es wird z. B. eine primäre Lösung von Azetylzellulose in Eisessig, die nach dem D. R.-Pat. 203 178 vom 31. I. 1906 z. B. mit Methylaminsulfat, hergestellt ist, mit 0,8 Teilen Wasser auf 1 Teil Zellulose versetzt und auf z. B. 70° erhitzt, bis die in Azeton löslichen Produkte entstanden sind. Man kann statt des Wassers auch 1,5—2 Teile Alkohol, Glyzerin oder analoge Stoffe verwenden, man erhitzt, bis eine Probe in Azeton löslich ist. Zur Herstellung der primären Lösung kann statt des Methylaminsulfats auch ein anderer gelinde wirkender Katalysator verwendet werden, z. B. Methylaminbisulfat mit 10% Methylaminsulfat oder Natriumäthylsulfat. Je nach der Natur des Katalysators oder der zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids verwendeten Stoffe kann die Umwandlungstemperatur auch unterhalb oder über 70° gehalten werden. Nach einer anderen Ausführungsform wird ein Teil Zellulose bei Zimmertemperatur oder bei Temperaturen bis 70° mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid, 6 Teilen Eisessig und 0,5 Teilen Methylaminsulfat oder -bisulfat oder o-Toluidinbisulfat mit 1 Mol. Kristallwasser azetyliert. Nach dem Lösen der Zellulose wandelt man die Azetylzellulose bei 40—30° in ein in Azeton lösliches Produkt dadurch um, daß man nach und nach Wasser zugibt. Der verwendete Eisessig war 96%ig. S.

Französisches Patent Nr. 17 104. Zusatz zum franz. Patent 452 347. Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering) und A. Loose. Verfahren zur Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse von Azetylzellulosen. Im Hauptpatent (vergl. Kunststoffe 3. Jahrgang, Seite 274) ist ein Verfahren beschrieben, nach dem man Produkte von bemerkenswerten Löslichkeiten erhalten kann durch Erhitzen von Zelluloseazetaten mit aromatischen Aminen mit oder ohne Zusatz von Säuren oder Salzen aromatischer Amine. Weitere Arbeiten haben ergeben, daß nicht nur die Salze aromatischer Amine die Reaktion beschleunigen, daß vielmehr die verschiedensten Salze und Doppelsalze, die sich in aromatischen Aminen lösen oder sich mit diesen Aminen zu Salzen vereinigen, verwendet werden können. So sind geeignet: die Salze von Ammoniak, Hydrazin, Alkylamin, Pyridin, Chinolin, Piperidin, Aethylendiamin, Chlormagnesium, Zinkchlorid, Zink-Ammoniumchlorid und andere Schwermetallsalze. Anorganische oder organische Verbindungen, die mit aromatischen Aminen unter Bildung von Aminsalzen reagieren, wie Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Benzylchlorid, Benzolsulfochlorid können auch mit Erfolg zur Beschleunigung der Reaktion verwendet werden. Ferner wurde gefunden, daß das Verfahren des Hauptpatentes und das vorliegende Verfahren vorteilhaft unter Druck ausgeführt werden können. Die Dauer des Erhitzens wird dadurch herabgesetzt. Dieser Vorteil zeigt sich besonders bei Zelluloseazetaten mit hoher Viskosität. Diese werden beim Erhitzen mit aromatischen Aminen in offenen Gefäßen viel langsamer verseift als Zelluloseazetate mit niedrigerer Viskosität. Die sukzessive Verseifung unter Druck gelingt nicht nur, wenn Zelluloseazetate in aromatischen Aminen auf höhere Temperatur erhitzt werden, sondern auch, wenn die Löungen der Azetate in den Aminen mit anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Pyridin verdünnt werden, auch wenn sich bei dieser Verdünnung die Azetate ausscheiden. Die Einwirkung findet sogar statt, wenn man die Zelluloseazetate in einer alkoholischen Lösung der aromatischen Amine suspendiert und unter Druck erhitzt. Die Azetate können trocken sein oder in dem Zustande verwendet werden, in dem man sie erhält, wenn man sie aus der Azetylierungsmischung mit organischen Verdünnungsmitteln fällt. Die Reihenfolge der Veränderungen der Löslichkeit ist dieselbe wie beim Hauptpatent. Zuerst zeigt sich Löslichkeit in Azeton und etwas später in Essigester. Bei weiterem Erhitzen bleibt die Löslichkeit in Azeton, die in Essigester und in Chloroform nimmt nach und nach ab. Sie kann aber, besonders die in Chloroform, noch erhalten werden durch Zusatz von Alkohol. Der dauernd abnehmenden Löslichkeit in Essigester und Chloroform entspricht auf der anderen Seite eine wachsende Löslichkeit in einem Gemisch von Benzol und Alkohol bei höherer Temperatur. Die Azetate, die in der genannten Mischung klare Lösungen geben, sind im allgemeinen schon in verdünntem Aetylalkohol in der Hitze löslich. Erhitzt man weiter mit dem Amin, so verschwindet nach und nach die Löslichkeit in dem warmen Gemisch von Benzol und Alkohol und in Azeton wieder und an ihre Stelle tritt die mehr und mehr zunehmende Neigung, sich in wässerigem Azeton, verdünntem Aethyl- und Methylalkohol und verdünnter Essigsäure zu lösen. Man erhält schließlich nach vollständiger Entfernung der Azetylgruppen eine krümlige, pulverförmige Zellulose, die sich abweichend von dem Ausgangsmaterial leicht in konzentrierter Salzsäure und verdünnter Natronlauge löst. Die Eigenschaften des Endproduktes hängen von der Temperatur, der Dauer des Erhitzens, der Konzentration und der Menge des benutzten Amins ab. Die Isolierung der Produkte geschieht durch Wasserdampfdestillation oder Neutralisieren des Amins oder Fällen mit einem organischen Lösungsmittel. Man kocht z. B. am Rückflußkühler 10 Teile Zelluloseazetat mit 100 Teilen Anilin unter Zusatz von 0,2 Teilen Diäthylaminchlorhydrat oder Chinolinsulfat 2 Stunden, oder mit 0,1 Teil Aethylendiaminchlorhydrat 2½ Stunden, oder mit 0,3 Teilen Chlorzink 3 Stunden. Das Reaktionsprodukt löst sich zu einer klaren Flüssigkeit in Azeton, Essigester und Chloroform. S.

Französisches Patent 453588. M.-H. Kaltenbach. Fabrikeinrichtung für die Nitrierung von Zellulose. In vielen Fabriken, bei denen es darauf ankommt, eine sehr homogene Nitrozellulose von bestimmten Eigenschaften zu erhalten, arbeitet man in Töpfen, die man in der Nähe einer Ventilationseinrichtung untergebracht hat. Die Nitrierung in Töpfen hat bei vielen Nachteilen den Vorteil einer großen Elastizität der Fabrikation, man kann leicht die verschiedenen Faktoren, Volumina, Temperaturen, Dauer der Einwirkung usw. abändern. Um dies Verfahren hygienischer und wirtschaftlicher zu gestalten, werden nach der vorliegenden Erfindung die Nitriertöpfe in Kammern oder Galerien untergebracht, deren Türen nach Belieben geöffnet und geschlossen werden können. Diese Türen sind so angebracht, daß sie zu jeder Zeit das Füllen und Entleeren, den Transport der Nitrozellulose usw. gestatten. Alle diese Verrichtungen werden von außen vorgenommen, ohne daß der Arbeiter den Nitrierraum zu betreten braucht. Der Nitrierraum ist vollkommen geschlossen, die zur Ventilation und zur Heizung oder Kühlung bestimmte Luft wird durch einen Ventilator eingeblasen, der in dem Raum einen Ueberdruck erzeugt. Unten und innen in den Nitrierräumen, nahe bei jedem Topfe, befindet sich eine Oeffnung zum Ableiten der Luft, die die nitrosen Dämpfe mitwegnimmt und mit einem Saugkanal in Verbindung steht, der natürlichen oder künstlichen Zug hat. Die in den Arbeitsraum eingeblasene Luft, die mittels einer geeigneten Vorrichtung erhitzt oder gekühlt ist, kann nicht in den Saugkanal gelangen, bevor sie die Nitrierräume durchstrichen hat. Zu diesem Zwecke sind die Nitrierräume mit regelbaren Oeffnungen an ihrem oberen Teil versehen. Die mit einer bestimmten Schnelligkeit ankommende Luft schlägt die schweren, nitrosen Dämpfe nieder und führt sie nach den unten gelegenen Oeffnungen, durch die sie in den Absaugkanal gelangen. Es können so die Dämpfe nie an den Arbeiter gelangen, selbst wenn er die eine oder andere der Türen öffnet. Die Nitriertöpfe sind in den geschlossenen Nitrierräumen schwingbar auf Ständern angeordnet, oben an der Decke der Nitrierräume sind die Luftzuführungsöffnungen angebracht, unten im Boden die Abzugsöffnungen für die Dämpfe. Seitlich sind die Türen zum Bedienen der Töpfe vorgesehen. In den geschlossenen Nitrierräumen befinden sich noch die Transporteinrichtungen für die Nitrozellulose, sie können durch ein endloses Seil von aussen her bewegt werden. Auch die Entleerung der Transporteinrichtungen, das Schleudern der Nitrozellulose und das Ueberführen zur Wäsche geschieht in den geschlossenen Räumen. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1062286. Henry J. Livingston in Baltimore. Verfahren um Holz vor dem Verfalle und vor Feuer zu schützen. Das Holz wird mit einer konzentrierten Salzlösung imprägniert, getrocknet, mit einem unentzündbaren Stoff überzogen und angezündet, bis eine oberflächliche Verbrennung eingetreten ist, worauf auf die Oberfläche Gaskalk im Gemisch mit Asche und Teer aufgebracht wird. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1042182. Eugen Wilhelm in New-York. Verfahren zum Färben von Holz. Man läßt eine heiße Lösung eines Anlinfarbstoffes, der Terpentinöl und Firnis zugesetzt worden ist. auf frisch gefällte Stämme einwirken, wobei die mit dem Terpentin und Firnis bedeckten Fasern ungefärbt bleiben. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062222. Achille Chaumat in Fresnoy-le-Grand (Frankreich). Verfahren zur Herstellung konzentrierter Zelluloselösungen. Kupferhydroxyd wird mit der Zellulose zu einer Paste (Cuprozellulose) gemischt; die Masse wird gepreßt in die Form von Weizenkörnern übergeführt, dann mit Ammoniak angefeuchtet, geknetet und mit wenig Aetznatronlauge versetzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1052985. Walter C. Tront in Lufkin. Tauchgefäß für Stabhölzer. Das Gefäß besteht aus einem Behälter, einem Führungsband für die einzutauchenden Hölzer und einer Vorrichtung, welche das Band bewegt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-P. Nr. 265055 vom 20. VIII. 1912. Otto Kossack in Düsseldorf. Klebmittel zum Befestigen von Linoleum u. dgl. auf Fußböden. Vorliegende Erfindung betrifft die neue Anwendung eines bekannten klebenden Mittels für Linoleum u. dgl., bei welchem Melasse, Kopal und Asphaltprodukte völlig vermieden sind, derart, daß das aufzuklebende Material nicht nur befestigt, sondern gleichzeitig imprägniert und isoliert wird, so daß es zerstörenden Einflüssen, hervorgerufen durch Feuchtigkeit u. dgl., nicht mehr unterworfen ist. Es werden zu diesem Zweck zu einer elastischzähen Masse oxydierte Oele, wie Leinöl oder sonstige trocknende Oele benutzt, welche zu dem Körper „Linoleum", das bekanntlich ein Gemisch von Leinöl und Korkmehl darstellt, viel besser passen und eine viel größere dauernde Klebkraft und Isolierfähigkeit wie alle bis jetzt bekannten gebräuchlichen Produkte aufweisen. Die Herstellung des Kittes geschieht dadurch, daß man Leinöl oder sonstige trocknende Oele in Tropfen, Flächen oder Fäden so weit trocknen läßt, bis sich Linoxyn gebildet hat, und dieses dann in alkalischem Spiritus in der Wärme löst. Letzterer besteht aus 90 Teilen 80prozentigem Alkohol, 6 Teilen Natr. boric. und 4 Teilen Amm. carb. Ein außerordentlicher Vorzug des vorliegenden Kittes anderen Kitten gegenüber besteht darin, daß er, wie schon oben gesagt, nicht in Staub zerfällt, sondern man noch nach Wochen imstande ist, flüchtig, d. h. nicht genügend aufgedrücktes Linoleum durch Begehen zu befestigen, ohne daß die Struktur des Linoleums darunter leidet, was bei Benzinbenzol oder Asphaltdestillationsprodukten der Fall ist. Auch ist die Verarbeitung eine viel bequemere als bei den bekannten Klebmitteln infolge besserer Verteilbarkeit. K.

Französisches Patent Nr. 456625. Alphonse Auguste Chardin. Verfahren zur Herstellung eines Leimes aus trocknen Haut. Man unterwirft die Abfälle von Kaninchenhäuten nach dem Waschen mit gewöhnlichem Wasser der Einwirkung eines Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Bades, wäscht dann mit Wasser nach und erhitzt. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 453700. P.-R. Gourdin und A.-L. Gourdin. Fäden, Bänder und Dochte aus Zellulosekunstseidefäden oder -bändern und pflanzlichen Fasern. Fäden oder Bänder aus Kunstseide werden mit pflanzlichen Fasern jeder Art und Herkunft gemischt. Als pflanzliche Fasern werden verwendet Baumwolle, Leinen, Ramie, Hanf, Chinagras, Anhuihanf, Ananas-, Nessel-, Ginster-, Asklepias- und Kapokfasern. Sie werden mit der Kunstseide bei der Vorbereitung für den Spinnprozeß oder beim Spinnen selbst in einem der üblichen Prozesse gemischt. Dadurch werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kunstseide, ihre Stärke, ihr Glanz und ihre Weichheit verbessert und man erhält ein neues Produkt mit größerer Widerstandsfähigkeit gegen physikalische und chemische Einflüsse. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. Nr. 265219 vom 22. III. 1912. Dr. Gustav Ottomar Heinsius von Mayenburg in Dresden. Verfahren zur Herstellung einer beim Schlagen zwischen erwärmten Flächen unter Luftzutritt federwolkenartige Gebilde abstoßenden Masse. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer klebrigen Masse, die beim Schlagen zwischen zwei Flächen, z. B. den Fingerspitzen, mit Luft zu Federflocken sich auflöst. Bringt man von dieser klebrigen Masse oder Salbe eine etwa linsengroße Menge zwischen Daumen und Zeigefinger und drückt dann die Finger abwechselnd zusammen und entfernt sie von einander, so entsteht eine fadenbildende Masse, die sich bei fortgesetztem Oeffnen und Schließen der Fingerspitzen in Gestalt von Federwölkchen loslöst und von der Luft fortgetragen wird. Schon eine kleine Menge der Masse oder Salbe ist imstande, Hunderte solcher kleiner und großer Federflocken zu bilden. Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: 90 g entwässertes Wollfett werden mit 10 g einer 10-prozentigen Gummilösung (Rohgummi in Benzin aufgelöst) zu einer gleichmäßigen Masse vermischt und die entstandene Masse auf dem Dampfbade etwa 5 Stunden erwärmt, bis das Lösungsmittel des Gummis völlig verflüchtigt ist. Das Gewicht der von Benzin befreiten Masse wird dann durch Zusatz von Wollfett wieder auf 95 g erhöht und ihr 5 g eines ätherischen Oeles, vorzugsweise Fichtennadelöl, zugesetzt. Die gewonnene Masse rührt man bis zum Erkalten und füllt sie dann in Schachteln oder Tuben ab. K.

D. R.-P. Nr. 265325 vom 3. VIII. 1912. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Verbesserung der durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen. Es hat sich gezeigt, daß die durch Polymerisation aus Butadien und seinen Homologen entstehenden kautschukartigen Substanzen bei der Behandlung mit organischen Peroxyden oder Ozoniden in Körper von wesentlich wertvolleren Eigenschaften, insbesondere größerer Festigkeit und Zähigkeit, übergehen. Es können u. a. auch die Ozonide oder Peroxyde der kautschukartigen Substanzen selbst verwendet werden, so daß man auch so verfahren kann, daß man einen entsprechenden Teil der umzuwandelnden kautschukartigen Substanzen in Peroxyd oder Ozonid überführt. Die erhaltenen Produkte besitzen ähnliche Eigenschaften wie die aus Butadien und seinen Homologen durch Polymerisation in Gegenwart von z. B. organischen Peroxyden oder Ozoniden erhältlichen Produkte. Beispiel: 100 Teile Natriumkautschuk, erhalten durch Behandeln von Isopren mit Natrium, Entfernen des Natriums und des anhaftenden Alkalis und Trocknen, werden mit 100 Teilen Benzol und 5 Teilen eines Terpenozonides oder -diozonides versetzt und einige Tage im geschlossenen Gefäß auf etwa 100° erhitzt. Durch Behandeln mit Wasserdampf wird das kautschukartige Material isoliert. K.

Britisches Patent Nr. 12773/1912. Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange in London und Henry James Wheeler in Stockwell. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlicher Stoffe. Man mischt die Rohprodukte, erhalten aus doppelt gebundenen Kohlenwasserstoffen, mit 6 oder weniger als 6 Kohlenstoffatomen, mit natürlichem Kautschuk oder mit Gummi, Harzen oder Extraktivstoffen des natürlichen Kautschuks oder ähnlicher Gummis oder Harze. K.

Britisches Patent Nr. 17842/1912. Jean Jacques Geistdörfer in Boulogne-sur-Seine. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man mischt eine Zeinlösung und eine Lösung eines geeigneten mit Naphthalin geschmolzenen Harzes und knetet das Gemisch in heißem oder kaltem Zustande in Gegenwart eines oder mehrerer inerter Stoffe, bis das Produkt 15—20% Feuchtigkeit enthält, worauf man es unter Druck formt. K.

Britisches Patent Nr. 6405/1905. The British Thomson-Houston Company Limited. Formbare Massen. Man mischt ein teilweises Phenol-Aldehydkondensationsprodukt, das durch Hitze in ein unschmelzbares Produkt übergeführt werden kann, mit einem beständigen, schmelzbaren Phenolaldehydkondensationsprodukt. K.

Britisches Patent Nr. 20261/1912. Elisabeth Lamberty, geb. Kühl, in Wilmersdorf-Berlin. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Man mischt Rohgummilösungen (25%ige) mit von Fett befreitem Eiweiß (72%) und Schwefellösung (2,5%) und rührt das Gemisch gut durcheinander. K.

Britisches Patent Nr. 15017/1912. Albert Edward Bishop in London. Massen zum Befestigen von Ziegeln an Wänden, Decken usw. Das Bindemittel besteht aus einem Gemisch von Bitumen, Dextrin und pulverisiertem Glas. K.

Britisches Patent Nr. 13691/1912. Edward Frank Harrison in London. Verfahren zur Behandlung des Samens der Phytelephaspalme oder anderer analoger tropischer Samen zwecks Herstellung plastischer Massen. Die Samen werden in Pulverform übergeführt und mit Viskose gemischt und gepreßt und geformt. K.

Französisches Patent Nr. 457130. Naaml. Venn. „Hollandsche Proteïn Mij." Verfahren zur Herstellung einer zur Herstellung geformter Produkte bestimmten plastischen Masse. Man mischt Eiweißstoffe mit Oxyzellulose und führt diese Massen mit Hilfe von Ammoniak in den plastischen Zustand über. K.

Französisches Patent Nr. 456586. Christian Eduard Anquetil. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk. Man mischt 100 kg des ausgeschwitzten Saftes von Pflanzen (Apocineen, Artocarpeen, Euphorbiaceen, Sapoteen, Lobeliaceen, Asclepiadeen) mit 158 kg Benzin und 5 kg kristallisierter Essigsäure, unterwirft das Gemisch im Autoklaven einer Temperatur von 140—150° C und fällt mit Alkohol. K.

Französisches Patent Nr. 454692. Benno Borzykowski. Vorrichtung zur Herstellung von Films oder Bändern mit Hilfe von in flüchtigen Lösungsmitteln gelösten Substanzen. Die (Zelluloid-)Lösung wird auf ein beständig in Bewegung befindliches Band ohne Ende in dünner Schicht aufgebracht und die Films alsdann aufgerollt. Das Charakteristikum der ganzen Anlage besteht darin, daß das Band ohne Ende und die Spülvorrichtung von einem luftdichten Gehäuse umgeben sind, aus dem die Lösungsmitteldämpfe abgesaugt werden. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Zur Kautschuk-Krisis. (Die Lage des Kautschuk-Weltmarktes.) Bei der kürzlich stattgehabten Sitzung der Kautschuk-Kommission des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees, des wirtschaftlichen Ausschusses der Deutschen Kolonialgesellschaft, berichtete Herr Walther **Freudenberg-Bremen** über die Lage des Kautschuk-Weltmarktes u. a. das Folgende:

Während vor $2^1/_2$ Jahren der Kautschukmarkt durch äußere Einflüsse wie Börsengetriebe und Gründungsfieber beherrscht war und das Gesetz von Angebot und Nachfrage und seine Wirkungen aufgehoben schienen, erfolgt heute die Preisbildung wieder hauptsächlich durch die Notwendigkeit des Kaufens und Verkaufens, je nach den Bedürfnissen des Handels und der Verarbeitung der Ware. Die Preise sind seit März 1911 gefallen für Fine hard Para von 7/2 s auf 3/8 s für das Pfund, also um 49 Prozent, Pflanzungskautschuk von $7/3^1/_2$ s auf $2/2^1/_2$ s für das Pfund, also um 70 Prozent.

Der Unterschied in den Werten des Fine hard Para und des Pflanzungskautschuks ergibt sich daraus, daß der Verkauf des Wildkautschuks in den Verbrauchsländern in einer beschränkten Zahl von Händen liegt und seine Beherrschung dadurch leichter ist, während der Pflanzungskautschuk, zum bestmöglichen Verkauf, meist in Versteigerungen, nach Europa gesandt, auf diese Weise der Lust und Unlust der Käufer mehr ausgeliefert ist als der Wildkautschuk. Außerdem spricht für den höheren Preis des letzteren, daß sein Nerv, d. h. die Güte, jahrelang erprobt und allgemein als gleichmäßig und zulässig bekannt ist. Bei Pflanzungskautschuk zeigt sich immer noch eine große Verschiedenheit in den einzelnen Sorten, die von der verschiedenartigen Aufbereitung auf den tausenden von Pflanzungen herrührt. Die Verhältnisse treiben gebieterisch zu weiteren Verbesserungen und zu einer Verbilligung in der Herstellung der angepflanzten Ware.

Die Ausdehnung der angebauten Fläche war Ende 1910 etwa 400 000 ha, Ende 1912 etwa 435 000 ha. Die Zufuhren von Pflanzungskautschuk betrugen nach den Berechnungen der Herren Hecht, Levis & Kahn, London, im Jahre 1908/09: 70 000 To., 1909/10: 76 500 t, 1910/11: 79 300 t, 1911/12: 93 700 t, und für das Jahr 1913 schätzt man Pflanzungskautschuk auf 50 000 t, Wildkautschuk auf 65 000 t, die Gesamtproduktion also auf 115 000 t. Für das Jahr 1915/16 wird mit einer Gesamtzufuhr von etwa 165 000 bis 215 000 t gerechnet in der Voraussetzung, daß sich die Zufuhren an Wildkautschuk nicht verringern, und für das Jahr 1920 von über 300 000 t.

Die Ziffern des Verbrauches in den letzten Jahren an allen Sorten Kautschuk sind:

1905/06	62 574	Tonnen,				
1906/07	68 173	„	also	Zunahme	5 599	Tonnen,
1907/08	62 376	„	„	Abnahme	5 797	„
1908/09	71 089	„	„	Zunahme	8 713	„
1909/10	76 026	„	„	„	4 937	„
1910/11	74 082	„	„	Abnahme	1 944	„
1911/12	99 564	„	„	Zunahme	25 482	„

Der Fall der Preise rechtfertigt wohl die Annahme, daß einstweilen die Zufuhren viel rascher wachsen als die Ausdehnung des Verbrauches, die bis in die letzten Jahre durchschnittlich 5 v. H. betragen hat.

Daß die Anhäufung so großer Mengen Kautschuk in London, wie sie zurzeit erfolgt, auf diesen Markt drückt, ist außer Zweifel. Für den Käufer in Europa bedeutet es einen großen Vorteil, für die Pflanzungen einen ebenso großen Nachteil. Eine bessere Verteilung der Ernten auf geradem Wege durch einen Verkauf im Ursprungsland wäre der gegebene Ausweg. Englands Einfuhr an Kautschuk aller Art betrug im Jahre 1912: 55 023 Tonnen, von welchen dem Gewichte nach 66 v. H. = 36 298 Tonnen, dem Werte nach 76 v. H. wieder ausgeführt wurden. Man sieht hieraus, welche Mengen Kautschuk ohne Notwendigkeit nach diesem Lande geführt werden, und wie kostspielig so die Verteilung der Ware wird. Ein weiteres Fallen der Preise wird dazu führen, die bereits 1910 begonnenen Versteigerungen in den Ursprungsländern (Ceylon usw.) zu erweitern.

Die Kinderkrankheiten der Kautschukpflanzungen: schlechtes und zu frühes Zapfen der Bäume, Mangel an Verwaltern und Arbeitern usw. scheinen nach und nach überwunden. Besonders die Arbeiterfrage wurde anfangs stark betont. Zweifelsohne hat es hier und da Schwierigkeiten gegeben. Aber die Entwicklung der Kautschukunternehmungen hat sie bisher nicht aufzuhalten vermocht.

Ueber die Ausdehnung des Kautschukverbrauches berichtete Herr Generaldirektor Kommerzienrat L. Hoff, Vorsitzender des Zentralvereins Deutscher Kautschukwarenfabriken, u. a. das Folgende:

Die Ereignisse auf dem Kautschukmarkt in den letzten Jahren haben gezeigt, daß die großen in London zur Versteigerung kommenden Zufuhren von Kautschuk stets schlank Abnahme gefunden haben. Ueber den Weltverbrauch, die Produktion und die Vorräte an Kautschuk liegen bisher folgende Ziffern vor:

	Weltverbrauch	Weltproduktion	Weltvorräte
1909/10	76 026 t	76 553 t	6 998 t
1910/11	74 082 t	79 305 t	12 563 t
1911/12	99 564 t	93 669 t	10 181 t

Diese Ziffern zeigen neben der außerordentlich gestiegenen Produktion eine wesentliche Steigerung des Verbrauchs, die beispielsweise im Jahre 1911/12 gegenüber dem Vorjahre nahezu 25 Proz. des Gesamtverbrauchs beträgt. Auch im Jahre 1912/13 ist nach den bisher bekannt gewordenen Berichten eine etwa 10 prozentige Erhöhung der Einkäufe seitens der Fabriken zu verzeichnen. Bemerkenswert an der Steigerung des Verbrauchs ist der Umstand, daß eine so große Zunahme des Konsums trotz der schlechten Geschäftslage, trotz der durch Ueberproduktion hervorgerufenen Krise in der amerikanischen Automobilindustrie und der allgemein wirtschaftlichen Depression möglich wurde. Besonders zu berücksichtigen ist hierbei der wichtige Faktor der Verarbeitung von Regeneraten, d. h. der aus Gummiabfällen zurückgewonnenen Kautschukpräparate. Der Verbrauch an Regeneraten ist mindestens doppelt so hoch zu veranschlagen als der Verbrauch an Kautschuk selbst, ein Beweis, daß der Konsum noch recht aufnahmefähig sein muß.

Ein niedriger Preis wird nun der Verwendung des Kautschuks zahlreiche neue Absatzgebiete eröffnen und die Verwendbarkeit von Gummiwaren aller Art als Bedarfsartikel breiterer Schichten der Gesamtbevölkerung ermöglichen. In Frage kommt insbesondere die Bekleidungsindustrie, ein erweiterter Verbrauch von wasserdichten Kleidungsstücken, gegen Nässe schützender Fußbekleidung usw. Bei der enormen Steigerung der Lederpreise kommt auch die Verwendung von Gummiabsätzen und -ecken, die sich in den letzten Jahren einen kolossalen Markt erobert haben, immer mehr in Betracht. Ein anderer Massenartikel, welcher infolge Preissteigerung des Naturprodukts dem Gummiartikel das Feld wird räumen müssen, ist der Schwamm. Der gewöhnliche Naturschwamm, der in Qualität und Quantität ständig zurückgeht, wird durch den Gummischwamm, der gegenüber jenem viele Vorteile besitzt, voll und ganz ersetzt werden. In Frage kommen ferner Sportartikel, wie Fußbälle, Golfbälle, Tennisbälle usw., sodann Gummi-Mosaikfußbodenbelag, der sich auf Schiffen bereits besonderer Beliebtheit erfreut, des weiteren Straßenpflaster, das sich schon in vielen Fällen bewährt hat, usw.

Aufgabe der Pflanzer muß es allerdings sein, die derzeitigen Produktionskosten so weit wie möglich herabzudrücken, um den Kautschuk billigst auf den Markt zu bringen. Auch dem Ausbau der Wege und Eisenbhnen, besonders in unseren Kolonien, müßte entsprechende Aufmerksamkeit geschenkt werden, um dem Pflanzer und Händler zu ermöglichen, die Gestehungskosten zu reduzieren und die Transportkosten herabzusetzen. Die laut Beschluß der Kautschuk-Kommission an den Reichskanzler gerichtete Empfehlung, die Heeres-, Post- und Eisenbahnverwaltung auf die Vorzüge einer wasserdichten, gummierten Bekleidung und Ausrüstung hinzuweisen und eine Prüfung darüber herbeizuführen, inwieweit diese bei den Verwaltungen Verwendung finden könnten, ist wie folgt begründet worden:

1. Der Nutzen guter, wasserdichter Bekleidung ist für alle Berufe, bei denen Menschen sich lange schutzlos den Unbilden des Wetters aussetzen müssen, seit langem anerkannt.

2. Zu diesen Berufen gehören die Truppe, die Gendarmerie und eine Anzahl von Funktionären des Außendienstes, wie die Beamten der Post- und der Eisenbbahnverwaltung.

3. Einen wirklich guten Schutz gibt der Gummi. Dieses Produkt, welches bisher eine allgemeine Verwendung bei der Herstellung ökonomischer Bekleidung nicht finden konnte, ist durch einen außerordentlich vermehrten Anbau derartig im Preise gesunken, daß aus ihm hergestellte Stoffe, wie für Schuhe, Mäntel, Tornisterdeckel, Zeltteile usw. vermutlich erfolgreich mit den bisher verwendeten Stoffen werden konkurrieren können. Wo das nicht der Fall ist, wird vermutlich nur eine verhältnismäßig geringe Mehraufwendung genügen, um die unzweifelhaften Vorzüge wasserdichter Bekleidung für die Erhaltung einer gesunden, ausdauernden Truppe, Verlängerung der Dienstzeit anderer genannter Funktionäre zu gestatten. Die Preise des Rohmaterials sind im Zeitraum von 5 Jahren auf $^1/_2$ gesunken und es ist ferner nicht zu befürchten, daß die Preise wieder erheblich steigen, da nur ein nicht sehr großer Teil der neuangelegten Plantagen bisher produziert, das Angebot von Gummi auf dem Weltmarkt also sicherlich noch sehr steigen wird.

4. Das Kolonial-Wirtschaftliche Komitee gestattet sich, auf diesen Umstand aufmerksam zu machen. Es nimmt sich Legitimation dafür aus der ihm in dieser Sache anvertrauten Vertretung eines großen Teils der Plantagenbesitzer und Händler, welche Rohgummi in den deutschen Kolonien produzieren, resp. aus ihnen ausführen, und welche gerade durch den geschilderten Preissturz in große Notlage gekommen sind. Diese würden es deshalb dankbar begrüßen, wenn für ihr Erzeugnis, bezw. Handelsprodukt, die sie unter Aufwendung großer Arbeit und sehr erheblicher Kapitalien, welche beide jetzt ernsthaft bedroht sind, auf den Markt bringen, ein neues Absatzgebiet geschaffen würde, das erhebliche Mengen Gummi verbraucht. Auf diese Weise würde zwar eine erhebliche Steigerung des Preises mit Rücksicht auf das drohende Mehrangebot kaum eintreten können. Aber ein weiteres Herabgleiten der Gummipreise auf ein Niveau, welches sowohl Produktion wie Export verbietet, würde vielleicht aufgehalten werden können.

Die Anregung begründet sich demnach durch das allgemeine Interesse einer zweckmäßigen Bekleidung von Militär, Marine und öffentlichen Beamten, durch das besondere wirtschaftliche Interesse der deutschen Gummi produzierenden Kolonien und schließlich durch das fiskalische Interesse der deutschen Kolonialverwaltung. Bei einem Aufhören der Gummiausfuhr hätte der Kolonialrat voraussichtlich mit einem Ausfall von mehreren Millionen Mark zu rechnen. So sei beispielsweise erwähnt, daß in Kamerun im Jahre 1911 von einer



Gesamtausfuhr von 21 Mill. Mk. etwa 11 Mill. Mk. auf Gummi entfielen. Zur Bezahlung des Gummis sind über Kribi, dessen Handel nahezu Gummi basiert, 9,7 Mill. Mk. für Waren eingeführt worden. Das Schutzgebiet hat aus diesem Verkehr etwa 2 Millionen Zolleinnahme und eine nicht genauer zu berechnende Verwaltungseinnahme und Eingeborenensteuer bezogen. Aehnliche Verhältnisse, wenn sie auch nicht das Gleichgewicht der Schutzgebietfinanzen in gleichem Umfang in Frage stellen, herrschen in Ostafrika, wo insbesondere der Plantagenkautschuk gezogen wird und viele Millionen Mark Geldes in Gefahr sind. Auch hier muß der Ausfall ein sehr fühlbarer werden.

Spaltabfälle zur Kunstlederfabrikation. (Aus den Verhandlungen der Tarifkommission. Nachdruck verboten.) Wie die Lederabschnitzel unterscheidet der Tarif auch die Spaltabfälle nach der Verwendbarkeit. Nur die „zur Verwendung von Lederwaren nicht geeigneten" Spaltabfälle sind in den Spezialtarif III verwiesen. Spaltabfälle sind Stücke, die an der „Spalte" der Rindshäute, dem abgespaltenen, die Fleischseite enthaltenen unteren Teil, als unbrauchbar abgeschnitten werden, und ferner Stücke, die an zu starken Stellen der Spalte abgetragen werden. Gespalten wird entweder die ausgegerbte Haut oder die gegerbte Haut. Spaltabfälle von ungegerbten Häuten werden, wenn sie nicht weiter verwertet werden können, unter das Leimleder geworfen, wertvollere Spaltabfälle dieser Art werden gegerbt und liefern ein billiges Futter-, Brandsohl- oder Oberleder. Ihr Wert ist eisenbahnseitig mit 20 bis 120 Mk. für 100 kg angegeben worden. Sie werden indessen verhältnismäßig selten versandt und meist in den Betrieben, in denen sie entstehen, weiter verarbeitet. Das aus diesen Spaltabfällen hergestellte Leder wird nicht als Spaltabfall gehandelt. Von den Spaltabfällen von gegerbten Häuten werden die kleinsten unter die für Düngerfabriken bestimmten Lederabschnitzel geworfen, sie werden mit diesen als Lederabschnitzel und nicht als Spaltabfälle gehandelt. Die größeren Spaltabfälle an gegerbten Häuten dienen teils zur Herstellung von billigen Lederwaren, namentlich zur Anfertigung von Brandsohlen, teils zur Bereitung von Kunstleder. Maßgebend für die Sortierung ist dabei nicht die Größe; wenn auch kleinere Abfälle nur zur Kunstlederbereitung verwendet werden können, so sind doch auch größere Stücke, die entweder sehr dünn sind oder Risse oder Löcher haben, zur Herstellung von Lederwaren nicht geeignet. Spaltabfälle, die zur Kunstlederbereitung dienen, werden nach den Erörterungen der sächsischen Generaldirektion etwa mit 5 bis 20 Mk. für 100 kg bezahlt, doch dürfte der im Antrag auf Abtarifierung angegebene Preis von 5 bis 52 Mk. wohl zu hoch gegriffen sein. Dagegen dürfte der im Antrag bezifferte Preis von 50 bis 90 Mk. für Spaltabfälle, die zur Herstellung von Lederwaren verwendet werden, im allgemeinen zutreffen. Für Abfälle dieser Art scheint übrigens die Bezeichnung „Spaltabfälle" nicht allgemein üblich zu sein. In einer Lederfabrik, die von Eisenbahnseite aus besucht wurde, werden sie „Brandsohlleder" oder „Brandsohlabfall" genannt. Die Aufnahme der „zur Verwendung für Lederwaren nicht geeigneten" Spaltabfälle in den Spezialtarif III ist seinerzeit von der Tarifkommission beschlossen worden. Man scheint dabei zwischen Spaltabfällen von ungegerbten und gegerbten Häuten nicht hinreichend unterschieden zu haben. Tatsächlich fallen indessen, wie aus dem Gesagten hervorgeht, nur Spaltabfälle von gegerbten Häuten unter die Stelle „Abfälle von Häuten und Leder" des Spezialtarifs III und zwar jedenfalls diejenigen, die als Lederabscheitzel gehandelt werden. Während man über die Tarifierung der zur Kunstlederbereitung dienenden vielleicht im Zweifel sein kann und die zur Herstellung von Lederwaren verwendbaren unzweifelhaft zur allgemeinen Wagenladungsklasse gehören. Eine Umfrage der Stuttgarter Generaldirektion bei mehreren Eisenbahnverwaltungen hat ergeben, daß die Tarifierung der zur Kunstlederbereitung dienenden Spaltabfälle jetzt nicht einheitlich sei, überwiegend wird aber der Spezialtarif III angewendet, weil man der Meinung ist, daß Kunstleder im Sinne des Tarifs nicht zu den Lederwaren zu rechnen ist und vom Spezialtarif III nur diejenigen Spaltabfälle ausgeschlossen sein sollen, aus denen unmittelbar Lederwaren hergestellt werden können. Der Antrag hält diese Auffassung für irrig, jedoch die allgemeine Wagenladungsklasse nach dem Werte jener Abfälle für zu hoch. Um eine einfache und klare Tariflage zu schaffen, will er alle Spaltabfälle, auch die unmittelbar als Naturleder verwendbaren, dem Spezialtarif II zuweisen. Er hält dies umsomehr für empfehlenswert, als eine sichere Unterscheidung zwischen diesen und den nur zur Kunstlederbereitung brauchbaren den Abfertigungsstellen vielfach nicht möglich sei. Daß für die mit Lederabschnitzeln an Kunstdüngerfabriken gesandten Spaltabfälle von geringsten Abmessungen die in dem Ausnahmetarif für Düngemittel vorgesehene Ermäßigung in Anspruch genommen werden kann, würde durch diese Regelung nicht ausgeschlossen und soll wohl auch nicht ausgeschlossen werden. Die Detarifierung der als Naturleder verwendbaren Spaltabfälle, für die nach ihrem Werte die allgemeine Wagenladungsklasse durchaus angemessen ist, scheint der sächsischen Generaldirektion mit den im Antrage geltend gemachten Gründen nicht ausreichend gerechtfertigt werden zu können. Nach ihrer Meinung sind die Abfertigungsstellen, nötigenfalls mit Hilfe von Sachverständigen, recht wohl in der Lage, zwischen diesen und den nur zur Kunstlederbereitung verwendbaren Spaltabfällen zu unterscheiden. Es ist der Generaldirektion auch nicht bekannt geworden, daß sich hieraus Schwierigkeiten ergeben hätten, obwohl bei der großen Mehrzahl der deutschen Eisenbahnverwaltungen die zur Kunstlederbereitung dienenden Spaltabfälle nach Spezialtarif III abgefertigt werden. Diese Tarifierung entspricht ihres Erachtens den Absichten, die man seinerzeit darüber in der Tarifkommission gehegt hat. Die Generaldirektion Straßburg/Elsaß, über deren Anträge damals verhandelt wurde, wollte die Spaltabfälle schlechthin in den Spezialtarif II aufnehmen, aus der Begründung des Antrags ergibt sich, daß sie dabei nur an die zur Kunstlederbereitung dienenden Abfälle gedacht hat. Die damals berichtende Verwaltung der württembergischen Staatsbahnen machte darauf aufmerksam, daß auch Spaltabfälle vorkämen, die „zur Herstellung von Lederwaren tauglich" seien und einen Wert von 40 Mk. und mehr für 100 kg hätten. Die nur zur Kunstlederfabrikation tauglichen, die nur etwa 20 Mk. wert wären, seien bisher als „Lederabschnitzel, zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignet" versandt worden. Sie hielt es deshalb für fraglich, ob die Spaltabfälle besonders zu erwähnen seien, wollte jedenfalls aber die zur Kunstlederfabrikation verwendeten nicht zu den für Lederwaren geeigneten rechnen und vom Spezialtarif III ausschließen. Der Berichterstatter des Ausschusses der Verkehrsinteressenten wies auf den hohen Wert der — an manchen Häuten abgetrennten — Spaltabfälle hin, die noch gegerbt und zur Herstellung von Lackwaren benutzt wurden, und hielt es deshalb für ratsam, die Spaltabfälle im Spezialtarif III überhaupt nicht zu erwähnen, im weiteren Verlauf der Verhandlung erklärte er sich jedoch damit einverstanden, daß die Spaltabfälle unter den gleichen Bedingungen in diesen Spezialtarif aufgenommen würden wie die Lederabschnitzel. Hieraus ergibt sich klar, daß man die zur Kunstlederbereitung dienenden Spaltabfälle dem Spezialtarif III zuweisen wollte. Wenn der Vertreter der Generaldirektion Straßburg geäußert hat, daß Lederabfälle, die zur Herstellung von Kunstledersohlen verwendet würden, als zur Herstellung von Lederwaren verwendbar anzusehen seien, sofern die Kunstledersohlen bei der Anfertigung von Lederschuhen benützt würden, so kann dieser Aeußerung gegenüber dem übrigen Inhalt der Verhandlung keine Bedeutung beigelegt und daraus, daß sie keinen Widerspruch erfuhr, nicht geschlossen werden, daß man sie allgemein habe billigen wollen. Die den Absichten der ständigen Tarifkommission entsprechend, an dem größeren Teile der deutschen Eisenbahnverwaltungen angewendete Tarifierung der Kunstlederbereitung dienenden Spaltabfälle nach Spezialtarif III zu ändern, liegt kein Anlaß vor. Der Durchschnittswert dieser Abfälle übersteigt zwar die Wertgrenze ein wenig, die sonst im allgemeinen bei der Zuweisung an Gütern zu diesem Spezialtarif festgehalten wird, das reicht aber nach dem Erachten der sächsischen Generaldirektion nicht aus, um eine Tariferhöhung zu rechtfertigen. Eine Tariferhöhung wäre auch nicht unbedenklich, weil sie den Lederfabriken die Verwertung ihrer Abfälle erschweren und den Kunstlederfabriken, die sich in wenig günstiger Lage befinden, ihr Rohmaterial verteuern würde. Für die Kunstlederfabriken würde die Frachtenteuerung um so mehr ins Gewicht fallen, als sie neben Spaltabfällen auch Lederabschnitzel und Falzspäne verwenden und diese Abfälle öfter in gemischten Ladungen beziehen. Nach dem Durchschnittswert würden die zur Kunstlederbereitung dienenden Spaltabfälle ungefähr den Lederabschnitzeln gleichstehen, die nach dem Anschlag der sächsischen Generaldirektion dem Spezialtarif III zugewiesen werden sollen. Die berichterstattende Verwaltung halte hiernach eine sachliche Aenderung der gegenwärtigen Tarifierung nicht für geboten, zur Vermeidung der aufgetauchten Zweifel möchte sie jedoch empfehlen, den Zusatz „zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignet" zu ersetzen durch: „nur zur Herstellung von Kunstleder geeignet". Daß dadurch auch die zur Herstellung von Ledermehl verwendeten Spaltabfälle ausgeschlossen werden, halte sie für unerheblich, da diese nicht als Spaltabfälle, sondern als Lederabschnitzel gehandelt werden. Sie beantrage deshalb: 1. in der Stelle „Abfälle von Häuten und Leder" des Spezialtarifs III die Worte „zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignete Lederabschnitzel und Spalabfälle" zu ersetzen durch: „Lederabschnitzel, aus denen sich Stücke von mehr als 5 cm im Geviert nicht schneiden lassen, Spaltabfälle, nur zur Herstellung von Kunstleder geeignet"; 2. der ersten Anwendung am Schlusse der Tarifstelle anzufügen: „Abschnitzel von weißgrauem (alaungegerbtem) Leder tarifieren als Leimleder"; 3. der zweiten Anwendung folgende Fassung zu geben: „Befinden sich bei einer Sendung unsortierter Lederabschnitzel einzelne Abfälle, aus denen sich Stücke von mehr als 5 cm im Geviert schneiden lassen, so wird gleichwohl die ganze Sendung nach dem Spezialtarif III abgefertig". Bei der Abstimmung wurde der Berichtsantrag von beiden Seiten (Verkehrsausschuß und Tarifkommission) mit überwiegender Mehrheit angenommen. Da die Generalkonferenz hiezu ihre Genehmigung erteilt hat, so wird dieser Beschluß am 1. April 1913 in Kraft treten. Ueber eine Anregung des Verkehrsausschusses, die nur zur Herstellung von Kunstleder geeigneten Abschnitzel vom Oberleder in Ziffer 1 noch zu berücksichtigen, wird die sächsische Generaldirektion in der nächsten Sitzung berichten. Badermann.

Verkehr mit Schweden. In den letzten Jahren sind in deutschen Interessentenkreisen starke Klagen laut geworden über die Art, in welcher in neuerer Zeit in Schweden die Königl. Verordnung vom 9. November 1888, betreffend das Verbot der Einfuhr von Waren mit irreführender Ursprungsbezeichnung, gehandhabt worden ist. Wenngleich anerkannt werden muß, daß gegen den Zweck der gedachten Verordnung an sich Einwendungen nicht zu erheben waren, so ließ sich doch nicht verkennen, daß die Handhabung der Verordnung in sehr vielen Fällen weit über das verfolgte Ziel hinausging und eine schwere Belästigung des deutschen Einfuhr-

handels nach Schweden bedeutete. Als besonders drückend wurde namentlich empfunden, daß die in der Verordnung den Interessenten zur Geltendmachung ihrer Rechte gesetzte Frist von 4 Tagen in den meisten Fällen sich als zu kurz erwiesen hat. Ferner wurde namentlich auch darüber Klage geführt, daß, wenn eine Beanstandung seitens der schwedischen Verwaltungsbehörde oder im gerichtlichen Verfahren als gerechtfertigt erklärt worden war, die gesamte Sendung, selbst wenn nur ein Teil derselben Anlaß zur Beanstandung gegeben hatte, beschlagnahmt und auf Kosten des Einführers versteigert werden mußte. Alle über die Handhabung der Verordnung laut gewordenen Klagen sind bei den Vertragsverhandlungen eingehend zur Sprache gebracht worden. Schwedischerseits wurde dabei erklärt, daß eine Revision der gedachten Verordnung bereits in Angriff genommen sei und daß man dabei auf eine möglichste Beschleunigung Bedacht nehmen wolle. Bei den Verhandlungen sind jedoch darüber hinaus auch die Richtlinien festgelegt worden, in welchen sich die Revision der gedachten Verordnung bewegen wird. Es ist dabei gelungen, die Zusage zu erreichen, daß in Zukunft die nachträgliche Anbringung des fehlenden Importvermerkes oder die Tilgung der irreführenden Bezeichnung gestattet wird, sofern dies nach Ansicht der zuständigen Behörde möglich ist. In diesen Fällen wird also künftig eine Konfiskation der beanstandeten Sendung nicht mehr erfolgen. Allerdings wird dabei eine Strafgebühr zur Erhebung gelangen, welche jedoch im allgemeinen nicht über 10 Prozent vom Werte der Ware betragen soll. Da es nach dem Wortlaut der bisherigen Verordnung ausgeschlossen ist, die beanstandete Ware nachträglich mit dem Importvermerke zu versehen, weil die Verordnung keine andere Möglichkeit als die Konfiskation der Ware zuläßt, bedeutet diese Bestimmung allein schon eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem bisherigen Zustand, wie auch von interessierten Kreisen bereits anerkannt worden ist. Es ist weiter Einverständnis darüber erzielt worden, daß im Gegensatz zu dem bestehenden Zustand bei der Revision der in Rede stehenden Verordnung Vorsorge dahin getroffen werden soll, daß, wenn Waren, bei denen die vorgeschriebene Ursprungsbezeichnung fehlt, zusammen mit anderen nicht zu beanstandenden Waren in einer Sendung verpackt eingehen, nicht, wie dies jetzt der Fall ist, die ganze Sendung beschlagnahmt werden soll, sondern lediglich derjenige Teil der Ware, bei dem gegen die Verordnung verstoßen worden ist. Aber auch dieser Teil der Ware wird in Zukunft nachträglich, sofern dies überhaupt möglich ist, mit dem Importvermerke versehen werden können. Nur in den Fällen, in welchen eine nachträgliche Anbringung des Importvermerkes oder die nachträgliche Tilgung der irreführenden Bezeichnung nicht möglich ist, wird auch fernerhin die Beschlagnahme eintreten. Diese Fälle werden jedoch nur selten sein. Schon jetzt muß eine beschlagnahmte Ware, ehe sie in Schweden zur Versteigerung gelangen kann, nachträglich mit dem Importvermerke versehen werden. Ist dies nicht möglich, so muß die Ware vernichtet werden. Nach den Angaben der schwedischen Generalzolldirektion ist dieser Fall in den letzten fünf Jahren nur zweimal eingetreten, in allen anderen Fällen hat sich die nachträgliche Anbringung des Importvermerkes als möglich erwiesen. Es ist ferner Einverständnis darüber erzielt worden, daß bei der Revision der Verordnung den Interessenten an Stelle der jetzt auf 4 Tage bemessenen Frist zur Geltendmachung ihrer Rechte im Beschwerdeweg in Zukunft eine angemessene Frist zur Verfügung stehen solle. Von einer ziffermäßigen Begrenzung dieser Frist ist abgesehen worden, da sie je nach Lage des Falles größer oder geringer zu bemessen sein wird.

Was die Frage anlangt, in welchem Falle eine irreführende Ursprungsbezeichnung vorliegt, oder das Fehlen einer Ursprungsbezeichnung den Erwerber der Ware über den wahren Ursprung der Ware zu täuschen geeignet ist, so wurde Einverständnis darüber erzielt, daß die betreffende Verordnung überhaupt keine Anwendung finden solle, wenn die Ware an Privatpersonen in Schweden eingeht und nicht zur Wiederveräußerung bestimmt ist. Ferner soll in Zukunft der Umstand, daß ein einzelnes schwedisches Wort, welches den Zweck oder die Bestimmung der Ware angibt, auf ihr angebracht ist, oder daß eine Gebrauchsanweisung in schwedischer Sprache sich auf der Ware befindet, oder daß die Ware eine dekorative, z. B. in schwedischen Farben, mit schwedischen Wappen, mit schwedischen Volkstrachten, mit schwedischen Landschaften aufweist, an und für sich nicht bewirken, daß die Ware als mit einer irreführenden Ursprungsbezeichnung versehen betrachtet wird. Das Gleiche soll der Fall sein, wenn lediglich ein schwedischer Orts- oder Personenname auf der Ware angegeben ist, welcher weder eine schwedische Qualitätsbezeichnung für die betreffende Warenart bildet (z. B. auf Stahlwaren der Ortsname „Eskilstuna") noch sonst geeignet ist, irrigerweise die Vorstellung schwedischen Ursprungs wachzurufen. In allen diesen Punkten wird die neue schwedische Verordnung für unseren Handel wesentliche Erleichterungen gegenüber dem bisherigen Zustand bringen. J. B.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12a. D. 27465. Verfahren zur Darstellung von Essigsäureanhydrid und Azetylchlorid sowie deren Homologen, insbesondere für die Erzeugung von Zelluloseestern. — Dr. Henry Dreyfus, Basel, Schweiz. — 23. VIII. 12.

12b. A. 21596. Verfahren zur Herstelluug von harzartigen, löslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd; Zus. z. Pat. 254411. — Dr. Kurt Albert u. Dr. Ludwig Berend, Amöneburg b. Biebrich a. Rh. — 30. XII. 11.

22h. A. 23064. Verfahren zur Herstellung von Nitrozelluloselösungen, insbesondere für Lackzwecke. — Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow. — 15. XI. 12.

22h. E. 17505. Verfahren zur Herstellung flüssiger Azetylzelluloselösungen. Zus. z. Pat. 256922. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln. — 23. XI. 11.

28a. St. 17977. Verfahren zur Herstellung von Gerbmaterial aus Sulfitablauge. — Dr. Albert Stutzer, Königsberg i. Pr. — 5. XII. 12.

29b. C. 21811. Verfahren zur Darstellung von Kunstfäden aus Viskose. — Chemische Fabrik von Heyden Akt-Ges., Radebeul b. Dresden. — 12. IV. 12.

12o. C. 22781. Verfahren zur Aenderung der Löslichkeit von Azetylzellulosen; Zus. z. Anm. C. 21994. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) Berlin und Dr. Anton Loose, Zehlendorf b. Berlin. — 19. VIII. 12.

12o. C. 23703. Verfahren zur Aenderung der Löslichkeit von Azetylzellulosen; Zus. z. Anm. C. 21994. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering). Berlin und Dr. Anton Loose, Zehlendorf b. Berlin. — 22. VI. 12.

22i. K. 54379. Kittmasse zum Befestigen von Schleifscheiben mit Faserstoffunterlage auf Stahlscheiben oder sonstigen Metallunterlagen. — Dipl.-Ing. Carl Krug, Frankfurt a. M.-Mainkur. — 25. III. 13.

23d. T. 17570. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen od. festen Spaltmittels für Fette und Oele. — Ernst Twitchell, Wyoming, Ohio, V. St. A. — 4. VII. 12.

39b. B. 71142. Verfahren zur Verbesserung synthetischer kautschukartiger Substanzen. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 19. III. 13.

55b. L. 36004. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Zellstoff aus Holz oder faserigem Pflanzenmaterial. — Burdett Loomis, Hartford, V. St. A. — 10. II. 13.

28a. H. 59694. Verfahren zur Herstellung einer Grundmasse für Ledertafeln unter Verwendung von Lederfasern. — Hide-Ite Leather Company, Brockton. — 21. XI. 12.

39b. N. 13290. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für geformte Gebilde. — Naamlooze Venootschaap Hollandsche Proteine Maatschappij, Amsterdam. — 2 V. 12.

39b. S. 36192. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften geringwertigen Kautschukmaterials. — The Diamond Rubber Company, Akron, Ohio, V. St. A. — 13. IV. 12.

22i. B. 70418. Verfahren zur Herstellung von Kaseinleimen. — Alexander Bernstein und Dr. Arnold Bernstein, Chemnitz. — 28. I. 13.

Erteilungen:

12o. 267040. Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren; Zus. z. Pat. 247145. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln. — 21. VI. 12.

12o. 267079 u. 267080. Verfahren zur Gewinnung von Erythren und anderen ungesättigten Verbindungen. — Albert Gerlach und Rudolf Koetschau, Hannover. — 24. IX. 12.

8l. 267407. Verfahren zur Herstellung unbrennbarer Dachpappe und ähnlichen Stoffen. — Dipl.-Ing. Alfred Maschke, Mannheim i. B. — 21. I. 13.

39a. 267276. Verfahren zum Befestigen der Weichgummibezüge auf den Kernen von Gummiwalzen. — Deutsche Gummi- und Wringerfabrik G. m. b. H. Charlottenburg. — 4 XII. 12.

39b. 267277. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. — Dr. Karl Harries, Kiel. — 28. XI. 12.

39b. 267476. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. — Georges Reynaud, Paris. — 23. X. 10.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. November 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 22

Der Alkohol-Verdrängungs-Prozeß in der Fabrikation des Zelluloids.

Von Dr. H. Schwarz-Zürich.

In meiner vorhergehenden Arbeit habe ich versucht, die Einflüsse ausfindig zu machen, welche für die Erhöhung der Löslichkeit einer Nitrozellulose in Alkohol verantwortlich gemacht werden müssen. Das Studium der Besprechung mag vielleicht bei dem einen oder andern Leser den Eindruck erweckt haben, daß dem mechanischen Druck ein zu geringer Einfluß zugesprochen worden sei und in diesem Sinne möchte ich vorliegende Abhandlung als eine Ergänzung zu meiner vorigen aufgefaßt wissen. Eine besondere Besprechung dieses einen Faktors mag auch deshalb schon als gerechtfertigt erscheinen, weil es sich in der letzten Arbeit mehr um Laboratoriums-Untersuchungen handelte, während diesmal meiner Arbeit hauptsächlich Betriebserfahrungen und zum Teil auch Betriebsexperimente zu Grunde liegen.

Wenn es sich darum handelt, eine durch gehöriges Auswaschen mit Wasser stabil gemachte Nitrozellulose zu entwässern, so kommen — wenn dies mit Alkohol zu geschehen hat — zwei Verfahren dabei in Betracht.

Beiden gemeinsam ist das Prinzip des Verdrängens der Wasserfeuchtigkeit durch Nachwaschen mit Alkohol. Verschieden ist nur die Art und Weise, wie die Nitrozellulose wieder von dem überschüssigen Alkohol befreit wird. In einem Fall geschieht es „mit Druck", unter Anwendung von hydraulischen Pressen, im andern Fall „ohne Druck", durch Anwendung von Zentrifugen.

Eine Flüssigkeit, welche zur Verdrängung des Wassers sich eignen soll, muß drei Bedingungen erfüllen: Einmal muß sie mit Wasser genügend mischbar sein. Dann darf sie Nitrozellulosen nicht lösen können, denn die Idee besteht ja gerade darin, durch Verwendung einer solchen Verdrängungsflüssigkeit ein vollständiges Trocknen der Nitrozellulose unnötig zu machen. Schließlich muß sie im Stande sein, die eine Komponente des fertigen Produktes zu vertreten. Denn dadurch, daß sie selber einen Bestandteil des Zelluloids bildet, werden allfällige Ueberreste davon dem Zelluloide nie von Schaden sein können. Als Verdrängungsflüssigkeit ist daher überall der Alkohol im Gebrauch.

Der Zentrifugenprozeß ist schon oft beschrieben worden. Weniger genau unterrichtet ist man über den Trocknungsprozeß mit Hilfe von hydraulischen Pressen. Die Sache kann in der Praxis z. B. folgendermaßen vor sich gehen: Die im Waschraum vermittelst Zentrifugen ausgeschleuderte Nitrozellulose wird in weißen linnenen Säcken nach dem Sprittrocknungsraum transportiert. Per Aufzug gelangt sie dort auf die Galerie, wo auch die großen Alkoholbehälter sich befinden. Die noch 30—35% Wasserfeuchtigkeit enthaltende Nitrozellulose wird nun den Säcken entnommen und in einen großen Trichter geleert, von wo sie durch eine Schnecke weiterbefördert wird und in gelockertem Zustande durch ein trichterförmiges Rohr in die unteren Räumlichkeiten gelangt. Dort wird die Nitrozellulose in kleinen quadratförmigen Wagen, die in Tischhöhe auf Schienenwegen zur hydraulischen Presse gerollt werden können, aufgefangen. Diese Wagen sind von ungefähr zwei Fuß Quadratseite und aus galvanisiertem Eisenblech. Ihr Boden ist lose eingelegt und perforiert. Wenn nun ein solcher Wagen gefüllt ist, so wird er zur Waschvorrichtung geschoben. Aus einer breiten, spaltförmigen Düse strömt nun der Alkohol über die Nitrozellulose herunter. Die freie Bewegbarkeit dieser Hängevorrichtung bewirkt eine gründliche, nach allen Richtungen und in alle Ecken dirigierbare Berieselung der Nitrozellulose. Der Alkohol dringt durch die perforierte Bodenfläche aus und sammelt sich in einem trichterförmigen offenen Kanal, der unter dem Schienenwege dahinläuft, von wo aus der Alkohol dann in große, unter dem Bodenniveau liegende Behälter geleitet wird.

Von dieser Waschstelle aus bewegen sich die Wagen dann zur hydraulischen Presse. Auf dem Wege dahin besorgen Arbeiter das Auspressen des überflüssigen Alkohols von Hand. Am Ende des Schienenweges werden die Wagen aus ihrem Geleise gehoben, auf eine Art Tisch gebracht, dessen Oberfläche etwas kleiner ist als die Bodenfläche des Wagens. Dies hat zur Folge, daß der Rahmen des Wagens unten hängen bleibt, während die perforierte Bodenplatte mit ihrer gesamten Ladung an Nitrozellulose oben auf den Blocktisch zu liegen kommt. Nachdem nun so die Nitrozellulose aus dem Wagen gehoben ist, kann die Platte direkt in die hydraulische Presse eingeführt werden. Eine ganze An-

zahl solcher Platten werden in der Presse auf einander getürmt und damit sind die Vorbereitungen zum Pressen beendigt.

Wenn nun die Presse unter Druck gesetzt wird, so fließt der Alkohol in eine Rinne ab, von der aus dieser wieder in besondere Sammelbehälter geleitet wird. Diesen Alkohol wollen wir der Kürze halber als „Preßalkohol“ bezeichnen. Er ist gewöhnlich mehr oder weniger gelb gefärbt und in den meisten Fällen durchaus klar. Bewahrt man einen solchen klaren Preßalkohol in einer verschlossenen Flasche auf, so scheidet sich nach mehreren Wochen ein Niederschlag ab, der so fein und voluminös aussieht, daß er dem Gewichte nach füglich ignoriert werden darf. Manchmal jedoch zeigt der Alkohol eine schwache Opaleszenz, manchmal sogar eine deutliche Trübung. Aber noch andere Erscheinungen können gelegentlich auftreten. Von Zeit zu Zeit — und zwar häufiger im Sommer — drohten gelatinöse Massen, die sich in der Ablaufsrinne der hydraulischen Presse in befremdender Weise bemerkbar machten, das Siebchen am Ablauf zu verstopfen. Die Erscheinung beunruhigte anfangs durch ihr öfteres Auftreten, durch ihr unberechenbares und unerklärliches Auftauchen und Wiederverschwinden an manchen Tagen. Nur so kam es, daß sich diese gelatinöse Masse am Boden des großen Spritsammelbehälters in besonders reichem Maße ansammeln konnte.

Der Augenschein lehrte, daß man zwischen gelöster und gequollener Nitrozellulose zu unterscheiden hatte. Vielleicht konnte man es auch mit einer kombinierten Wirkung von Lösung und Quellung zu tun bekommen. Es galt hier dringlich, die verschiedenen Möglichkeiten im Auge zu behalten.

Es frägt sich nun zunächst, worin denn der Unterschied zwischen einer gelösten und einer gequollenen Nitrozellulose zu bestehen habe. Offenbar besteht das Quellen einer Substanz darin, daß sie eine gewisse begrenzte Menge des Lösungsmittels aufzunehmen vermag, ohne dabei ihre innere Struktur ganz zu verlieren. Ist die Quellung nur gering, so kann die Substanz bisweilen sichtliche Spuren ihrer Struktur oder wenigstens ihrer äußeren Form beibehalten. Die Lösung besteht dagegen darin, daß die Substanz ihrerseits von einer beliebig großen, jedoch hinreichenden Menge des Lösungsmittels homogen aufgenommen wird. Bei einer Lösung findet immer eine Desaggregation der Substanz statt, die ihrerseits wieder je nach dem Grade der Verdünnung in mehr oder weniger vollkommene Dissoziation übergehen kann. Selbstverständlich sind hier wieder zahlreiche Uebergangsstufen von dem einen in den andern Zustand zu erwarten. So erklärt es sich denn auch, daß die lös- und quellbaren Bestandteile einer unvollkommen löslichen Nitrozellulose sich so verschieden verhalten können. Denn oft sind sie nur wenig gequollen und lassen sich von der ganz klaren Lösung leicht durch Sedimentation und durch Filtrieren trennen. In anderen Fällen sind sie stärker gequollen, lassen sich aber immer noch vollkommen von der Lösung durch etwas länger dauernde Sedimentation trennen, wobei immer noch eine vollkommen klare Lösung erhalten wird. Je nachdem die unlöslichen Bestandteile in mehr oder weniger großen, zusammenhängenden Partikelchen zurückleiben und je nachdem sie mehr oder weniger gequollen sind, kann auch das Volumen von gleichen Gewichtsmengen an unlöslichem Rückstand ein sehr verschiedenes sein. Es tritt auch der Fall häufig genug auf, daß unlösliche Bestandteile in derart feinen und aufgequollenen Partikelchen zurückbleiben, daß sie von der eigentlichen Lösung in Suspension gehalten werden und derselben eine mehr oder minder starke Opaleszenz oder sogar Trübung erteilen. Die Menge der so suspendierten unlöslichen Substanz ist unzweifelhaft dem Gewichte nach sehr minimal, wenngleich sie doch im Stande ist, das Aussehen einer Lösung stark zu modifizieren. Sodann wäre noch an die Fälle zu denken, wo Lösung und Quellung sich mit einander kombinieren.

Die experimentelle Untersuchung wird dadurch so sehr erschwert, daß ich davon absehen mußte, den Zusammenhang zwischen gelöster und gequollener Nitrozellulose weiter zu verfolgen. Auch war es nicht möglich, beide Erscheinungsformen immer so streng auseinander zu halten. Möglich wäre es ja, daß der „gelöste“ Anteil einen besonderen Typus von Nitrozellulose darstellte, aber es ist zu wenig Aussicht, um bei dem embrionalen Stande unserer Spezialwissenschaften, insbesondere der analytischen Chemie der Zellulose und ihrer Derivate einer solchen Vorstellung zum Durchbruch verhelfen zu können.

Dessenungeachtet wurde eine größere Menge solcher gallerteartigen Nitrozellulose eingesammelt, auf einem Tuch im Freien ausgebreitet und abgedunstet. Es blieb eine harte Nitropapier-ähnliche Masse zurück, die sich hart und steif anfühlte und die nach vollendetem Trocknen im Trockenschrank in gelockertem Zustande ganz das Bild einer schlechteren Qualität Nitrozellulose darbot. Daraus schon ergab sich, daß die Nitrozellulose nur gequollen war, denn die Struktur war so ziemlich erhalten geblieben.

37,6 g feuchte Gallerte enthielten etwa 3,1 g Trokkensubstanz, was ungefähr $8^1/_4$ Prozenten entspricht. Daraus läßt sich berechnen, daß ein Teil Nitrozellulose etwa 12 Teile Alkohol aufzunehmen vermochte. Die in Frage stehende Trockensubstanz wurde mit Nitrozellulose gewöhnlicher Art einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, deren Hauptresultate folgende waren:

1. Gewöhnliche Nitrozellulose brennt schneller ab und hinterläßt weniger Asche als obige Trockensubstanz. Dies erklärt sich wohl daraus, daß letztere dem Destillationskessel entstammte, zu dessen Inhalt vorher sicherheitshalber Soda zugesetzt worden war. Dadurch hatte wohl eine teilweise Inkrustation mit dieser Substanz stattgefunden. Diese Inkrustation war es auch, die der Trockensubstanz eine so hohe Stabilität verlieh, wenngleich auch die Anwesenheit von Karbonaten durch die übliche Reaktion mit verdünnter Säure nicht nachgewiesen werden konnte.

2. Gewöhnliche Nitrozellulose enthielt: 10,62 % N.,
die Trockensubstanz: 10,03 % N.

3. Bei der Trockensubstanz gab die Probe mit Methylenblau zum Unterschied von der Nitrozellulose ein unauswaschbares und viel dunkleres Blau.

4. Kochen mit Normalnatronlauge bewirkte bei Nitrozellulose eine Gelbfärbung der Lauge, worauf nach $^1/_4$-stündigem Stehen bei 50° C die Nitrozellulose sich unter dunkelbrauner Färbung vollständig klar auflöste. Die Trockensubstanz aber gab schon anfangs dunkelbraune Färbung. Auch hier erfolgte beim Kochen Lösung mit dunkelbrauner Farbe. Aber die Lösung war trübe.

5. Die Jodzink- und Jod-Jodkaliumprobe riefen weder bei der Nitrozellulose noch bei der Trockensubstanz irgend welche Reaktion hervor.

6. In Kampferalkohol lösten sich beide vollständig auf.

7. In Aetheralkohol war Nitrozellulose gut löslich, die Trockensubstanz aber nur zur Hälfte.

8. In kaltem Alkohol waren beide schwer löslich. In siedendem Alkohol waren aber beide nur teilweise löslich.

Diese Feststellung ist ganz besonders überraschend. Hätte man doch gerade hier in Bezug auf die Alkohollöslichkeit die deutlichsten Unterschiede erwarten sollen. Schien es doch erst, als ob die Trockensubstanz einen alkohollöslichen Typus von Nitrozellulose repräsentiere. Entgegen aller Erwartung zeigte es sich nun, daß dem nicht so ist. Offenbar verhält es sich damit so, daß durch den Vorgang des Trocknens die Substanz schwerer quellbar geworden ist. Man mag vielleicht an eine Oberflächen-Veränderung denken, die sich dabei vollzogen hat und durch die nun den Molekülen des Lösungsmittels der Eintritt in die Gewebe erschwert worden ist oder an eine Vergrößerung der Mizellen, analog dem von Th. Chandelon in Nr. 6 dieser Zeitschrift behandelten Fall anläßlich seiner Besprechung eines Verfahrens zur Beeinflußung der Löslichkeit von Nitrozellulosen.

Um noch Genaueres darüber zu erfahren, wurden vergleichsweise quantitative Bestimmungen ausgeführt über die Löslichkeit der beiden Muster in siedendem Alkohol.

Die Löslichkeitsbestimmung geschah nach der sog. englischen Vorschrift. Es wurden zu diesem Zwecke je 5 gr in 250 ccm Alkohol (95 Vol.%) während 5 Std. am Rückflußkühler erhitzt und dann je 100 ccm abgedampft. Der hornartige Rückstand ist ziemlich hygroskopisch. Will man aber zuverlässige und gut übereinstimmende Resultate erhalten, so empfiehlt sich bei solchen Bestimmungen die Anwendung einiger Kunstgriffe.

1. Der Hygroskopizität wegen bedecke man beim Herausnehmen der Bechergläser aus dem Trockenschrank diese mit einem passenden Uhrglas, stelle sie ins Wägezimmer und wäge sie rasch ohne Uhrglas nach genau einer Viertelstunde. Das Gewicht ist dann schon bedeutend weniger veränderlich, und man erhält so recht gute Resultate.

2. Zum Abdampfen des Rückstandes auf dem mit mäßig Dampf geheizten Wasserbad bedient man sich vorzugsweise niederer Bechergläser, da einmal die Verdampfung in viel kürzerer Zeit erledigt ist und eine allfällige Zersetzung nicht in demselben Maße statthaben kann, wie in einem hohen Becherglas, das viel länger der Hitze ausgesetzt werden muß. Es wurde ferner bei zahlreichen Kontrollversuchen die Beobachtung gemacht, daß die hornartige Kruste, die in einem hohen Glas sich bildet, von dunklerer Farbe ist als im niederen, was auch auf Ueberhitzung schließen läßt.

3. Der hornartige Rückstand hält stets sehr hartnäckig etwas Lösungsmittel zurück. Man setze deshalb der Lösung vor oder während des Abdampfens etwas Wasser zu, bis sie sich trübt. Dann erhält man den Rückstand nicht mehr als hornartige Masse, sondern als weißes lockeres Pulver.

Die bei der Anwendung dieser Methode erhaltenen Resultate seien hier einander gegenübergestellt. Bemerkt sei noch, daß die eine Probe zum Unterschied der andern ein Mal mit kaltem Alkohol behandelt wurde, zur Orientierung über die Frage, ob kalter Alkohol vielleicht im Stande sei, jene Substanzen zu entfernen, welche die Gelbfärbung dieser Nitrozellulosen bewirken.

Nitrozellulose.

Gew. d. Rückst.	
1. 0,472 gr (7 °)	Einheitlich gelb gefärbte Kruste. Bemerkt sei noch, daß durch diese Vorbehandlung mit kaltem Alkohol die vorher gelbliche Nitrozellulose ganz schneeweiß geworden war.
2. 1,550 gr (78° C)	Die Kruste ist durchsichtig klar, farblos, nur von einigen wenigen gelben Adern durchzogen.
3. 0,700 gr (78°)	In der völlig farblosen Kruste fehlen jetzt die gelben Adern ganz.
4. 0,160 gr (78°)	
5. 0,080 gr (78°)	
2,962 gr Nitrozellulose (in Alkohol gelöst)	

N-Gehalt der übrig gebliebenen unlöslichen Nitrozellulose: 10,79%.
Resultat: 59,2% alkohollöslicher Anteil.

Trockensubstanz

Gew. d. Rückst.	
1. 3,000 gr (78°)	Die Kruste ist fast farblos, nur ganz wenig gefärbt.
2. 1,050 gr (78°)	
3. 0,135 gr (78°)	
4. 0,065 gr	
4,250 gr Nitrozellulose (in Alkohol gelöst).	

Die zurückgebliebene unlösliche Nitrozellulose war rein weiß. Leider konnte eine Stickstoffbestimmung nicht ausgeführt werden, da durch einen unglücklichen Zufall die Probe im Trockenschrank durch Feuer vernichtet wurde. Die Entzündung geschah nicht infolge Unstabilität des Produktes.
Resultat: 85,0% alkohollöslicher Anteil.

Aus diesen Versuchen ergibt sich auch, daß durch einmaliges Kochen nur ein Teil der in Alkohol löslichen Nitrozellulose ausgezogen wird, und daß zur Bestimmung der Gesamtmenge dieses Anteils mindestens 3—4 Kochungen nötig sind. All diese Erhebungen führen uns zu folgenden

Betrachtungen.

1. Die große Rolle der Alkohollöslichkeit der Nitrozellulose.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß fabrikmäßig hergestellte Nitrozellulose, wie sie bei uns in Japan zur Herstellung des Zelluloids verwendet werden mußte, aus einem 50—70%igen in siedendem Alkohol löslichen Anteil und einem in Alkohol unlöslichen Anteil bestand. Es ergab sich ferner, daß der Totalanteil an in kaltem Alkohol löslicher Nitrozellulose etwa 10—20% betrug und auch starken Schwankungen ausgesetzt war, obgleich alle in dieser Hinsicht untersuchten Nitrozellulosen in Bezug auf ihren N-gehalt sehr gleichmäßig waren und die diesbezüglichen Schwankungen kaum aus dem engen Bereich der kleinsten analytischen Fehlergrenzen der Nitrometermethode heraustraten. Es wurde schon früher gezeigt, daß durch eine starke Verlängerung der Nitrierzeit oder durch eine starke Erhöhung der Nitriertemperatur das Verhältnis umgekehrt wird, so daß der in Alkohol unlösliche Teil das Uebergewicht bekommt über den in Alkohol löslichen.

Nitrierzeit und Nitriertemperatur kommen als Urheber dieser merkwürdigen Differenzierungen hier wohl auch in Betracht, vielleicht auch die Nachnitrierung, die einsetzt mit dem Augenblick, wo die Säure aus dem Nitriertopf abgelassen wird und die mit dem Auszentrifugieren der Nitrozellulose zu Ende geht.

2. Verlust an Nitrozellulose.

Es wurde ferner die Quantität Nitrozellulose bestimmt, die in einem Liter Preßalkohol enthalten ist, um eine Idee zu erhalten, wie viel Nitrozellulose beim Verdrängen mit Alkohol verloren geht. Ein klar von der Presse herunterrieselnder Alkohol zeigte nach erster Pressung im Liter durchschnittlich etwa 4,5—6 gr Nitrozellulose. Wenn dafür ein 93 gewichtsprozentiger Alkohol vom spezifischen Gewicht 0,813 bei 16° C angewendet wurde, so stieg sein spezifisches Gewicht dabei auf 0,826 bei 16° C, was ungefähr einem Gehalte von 88 Gewichtsprozenten entspricht.

3. Eine nachträgliche Stabilisierung.

Das Auftreten von so großen Mengen alkohollöslicher Nitrozellulose kann in einem Betrieb besondere Unannehmlichkeiten nach sich ziehen; Uebelstände, von denen der Verlust an verarbeitungsfähiger Nitrozellulose noch am wenigsten ins Gewicht fällt. Schon mehr Bedenken könnte die Destillation eines Alkohols erregen, der solche Mengen Nitrozellulose gelöst enthält. Der Hauptübelstand liegt darin, daß ein solcher Alkohol nur durch eine wiederholte Destillation in einer für die Zelluloidfabrikation genügenden Reinheit wiedergewonnen werden kann. Dabei zeigt sich die überraschende Tatsache, daß nach einmaligem Destillieren stets deutlich erkennbare Mengen von freier salpetriger Säure im Destillat aufgefunden zu werden pflegen. Es handelt sich hier um vielleicht niedrig molekulare und unstabile Abbauprodukte der Nitrozellulose, die durch noch so langes Waschen mit kaltem Wasser nicht entfernt werden können. Es sind Produkte, die sich nur in Alkohol lösen, in Wasser aber, wenigstens in kaltem, unlöslich sind. Die Entwässerung durch Alkohol bedeutet daher auch eine Art Stabilisation des behandelten Materials. Allerdings dürfen wir dieser Eigenschaft nicht allzugroße Bedeutung beilegen. Denn wenn in diesem Stadium der Fabrikation noch unstabile Produkte in der Nitrozellulose vorhanden sind, so zeigt uns dies nur, daß entweder beim Auswaschen oder beim Bleichen der Nitrozellulose etwas nicht in Ordnung war oder dann, daß überhaupt der ganze Stabilisationsprozeß einer Vervollkommnung fähig oder bedürftig ist. Immerhin darf sich der Zelluloidfabrikant wohl fragen, auf welche Weise man eventuell die Zersetzung einer Nitrozellulose im Destillierkessel wird hintanhalten können, um schon nach einmaligem Destillieren ein reines Produkt zu erhalten. Und weil eben getrachtet werden muß, die Stabilisation schon in dem der Alkoholverdrängung

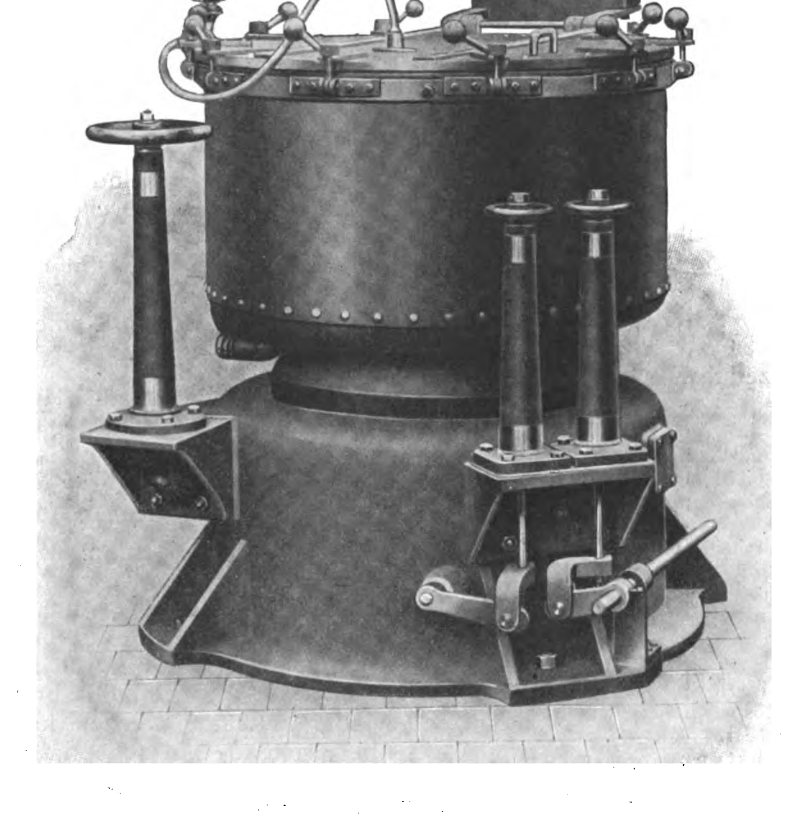


vorausgehenden Akte der Fabrikation so vollständig wie nur möglich durchzuführen, so wird man eben hauptsächlich dafür zu sorgen haben, daß möglichst wenig Nitrozellulose in den Alkohol hineingelangt. Aus meinen früheren Untersuchungen, welche die Faktoren besprachen, die für das Löslichwerden einer Nitrozellulose in Alkohol von Einfluß sein können, hat sich ergeben, wie wichtig es ist, reines Rohmaterial zur Hand zu haben. Man sorge dafür, daß das Papier aus möglichst reiner Zellulose bestehe und daß der zur Verwendung gelangende Alkohol vom Besten sei. In Kontinentalgegenden mit hoch entwickelter Industrie wird diese Forderung leicht genug zu erfüllen sein. Anders aber in weltfernen Gegenden, wo keine Rohmaterialien importiert werden können oder in solchen, deren kurzsichtige Politik blindlings darauf hinausläuft „to check the import".

4. Alkohollöslichkeit feuchter und trockener Nitrozellulose.

Was das Uebergehen löslicher Nitrozellulose in den Alkohol betrifft, so verdient hier ein Punkt nachgeholt zu werden, der in meiner frühern Arbeit noch keiner Erwähnung gewürdigt worden ist. Jeder Fabrikant von Kollodiumnitrozellulose weiß, daß Oktonitrozellulose im trockenen Zustand weniger löslich ist in Aetheralkohol als in feuchtem Zustande, wie sie nach dem Waschen aus der Schleuder kommt. Chardonnet, der diese Tatsache entdeckte, nahm an, daß die Nitrozellulose ein Hydrat bilde, welches löslicher sei als entwässerte Nitrozellulose. Nach ihm ist Kollodiumwolle mit 25% Wassergehalt viel leichter löslich als trockene Kollodiumwolle. Nach Donge ist aber ein Wassergehalt von 6—10% vorteilhafter. Wenn nun wirklich dabei ein Hydrat gebildet würde, so müßte man mit gutem Recht dem Feuchtigkeitsgehalt der Nitrozellulose auch einen Einfluß auf ihre Löslichkeit in Alkohol einräumen dürfen. Dadurch würden die Verhältnisse beim Alkoholverdrängungsprozeß sich sehr komplizieren. Man würde z. B. kaum sagen können, ob von einer stark ausgeschwungenen, feuchtigkeitsarmen Nitrozellulose mehr oder weniger Substanz in den Waschalkohol übergehen werde als von einer schlecht auszentrifugierten und wasserreichen, wenn man die Löslichkeit von einer so rätselvollen Hydratbildung abhängig machen müsste. Glücklicherweise hat man es jetzt — seit kurzer Zeit*) erst — nicht mehr nötig, die Chemie des Alkoholverdrängungsprozesses auf eine so schwankende Unterlage zu gründen. Th. Chandelon hat nämlich gezeigt, daß die größere Löslichkeit der feuchten Nitrozellulose nicht daher rührt, daß sie ein Hydrat bildet, sondern nur daher, daß sie durch eingeschlossenes Wasser das Gemisch von Aether und Alkohol verdünnt. Nach Chandelon löst also ein leicht hydratisierter Aetheralkohol besser als ein wasserfreier. Dies gilt aber nur für Aetheralkohol.

Beim Alkohol nun sind die Verhältnisse noch einfacher. Meine Tabelle (l. c.) hat gezeigt, daß reiner Alkohol um so schlechter löst, je mehr er verdünnt ist. Dadurch wird der Sachverhalt bedeutend vereinfacht. Die Feststellung Chandelons erlaubt uns, von der Möglichkeit chemischer Prozesse, wie Hydratbildung, während dieses Teiles der Zelluloidfabrikation ein für alle Male zu abstrahieren. Die Erkenntnis, daß durch Aufnahme von Wasser das Produkt chemisch nicht verändert wird, gestattet uns, unsere ganze Aufmerksamkeit dem physikalisch-chemischen Vorgang des Lösens zu widmen. Unser Augenmerk gilt daher nur der Stärke und Reinheit des Alkohols, sowie der besonderen Beschaffenheit der Nitrozellulose.



Alkoholverdrängungszentrifuge. (Selwig & Lange. Braunschweig.)

5. Folgerungen für den Betrieb.

Um ein allzureichliches Uebergehen von Nitrozellulose in den Alkohol zu verhüten, muß bei der Alkoholverdrängung die Stärke des zur Verwendung gelangenden Alkohols dem Charakter der beim Fabrikationsprozeß resultierenden Nitrozellulose angepaßt werden. Je feuchter eine Nitrozellulose, um so schlechter löst sie sich, bei gleicher Arbeitsweise und bei gleicher Stärke und Qualität des Alkohols. Die Stärke des Alkohols ist so zu wählen, daß möglichst wenig Nitrozellulose sich darin auflöst und gleichzeitig ist auch darauf zu achten, daß durch starke Verdünnung des Alkohols die Wasserverdrängung nicht wirkungslos gemacht werde, in welchem Fall das Endprodukt sich ja trüben würde. In dieser Hinsicht können eben auch nicht alle Fabriken nach Schema F arbeiten. Hängt doch so viel von der Beschaffenheit der Rohmaterialien ab. Zu merken hat man sich ferner, daß es wenig ausmacht, ob der Wasserzusatz durch die Feuchtigkeit der Nitrozellulose geschieht oder durch vorheriges Zugeben von Wasser zum Alkohol.

6. Zentrifugen statt Pressen.

Endlich fragt es sich noch, ob überhaupt die hydraulischen Pressen nicht besser durch Zentrifugen zu ersetzen wären. Durch freundliches Entgegenkommen der Maschinenfabrik Selwig & Lange in Braunschweig ist es mir möglich geworden, die letzte Vervollkommnung auf diesem Gebiete im Bilde vorzuführen.

Es handelt sich um das neueste Modell einer Alkohol-Verdrängungs-Zentrifuge, wie sie von genannter Firma seit Jahren fabriziert werden, und sich in zahlreichen Privat- und Staatsbetrieben des In- und Auslandes aufs beste bewährt haben.

Diese Zentrifugen ersetzen die sonst zu gleichem Zwecke gebauten Verdrängungsanlagen vollständig und

*) Th. Chandelon, Kunststoffe 1913, Heft 4, Seite 69—71.

vereinigen die beiden, meist getrennt für sich ausgeführten Wasch- und Preßprozesse zu einer einzigen Operation. Außerdem hat die Zentrifuge gegenüber der hydraulischen Presse beim Verdrängen von Zelluloidkollodiumwolle den großen Vorteil, ein Material zu liefern, das sich in der Knetmaschine und auf der Walze leicht verarbeiten läßt, während das aus Pressen kommende Material zuerst von Hand oder durch Maschine gebrochen und gelockert werden muß. Nicht nur zeigt es sich, daß infolge des hohen Druckes beim und nach dem eigentlicehn Verdrängen die leichtlösliche Nitrozellulose sich teilweise schon gelatiniert, sondern auch daß anderseits Teile der Verdrängung ganz entgehen, so daß selbst beim darauffolgenden Walzen diese unbefeuchteten, stark gepreßten Partieen nicht mehr zur Gelatinierung zu bringen sind und dann die berüchtigten weißen Punkte ergeben. Das aus der Zentrifuge kommende Produkt ist dagegen immer locker und läßt sich beim Behandeln mit Kampfer leicht gelatinieren.

Aus allen diesen Gründen muß auch die Alkoholverdrängungszentrifuge billiger arbeiten können, zumal es ja auch gar nicht im Interesse des Betriebes liegt, die alkoholisierte Ware möglichst alkoholfrei zu erhalten. Es ist im Gegenteil vorteilhaft, nicht unter einen Gehalt von 30% Alkohol herunterzugehen, da bei der Verarbeitung auf Zelluloid doch wieder Alkohol zugesetzt werden muß. Die notwendige Menge Kampfer kann entweder in konzentrierter Lösung oder als Pulver beigegeben werden.

Vergleicht man ferner einen Wasch- und einen Preßalkohol mit einander,*) in Bezug auf ihren Gehalt an gelöster Nitrozellulose, so zeigt es sich, daß durch den mechanischen Vorgang des Pressens der Lösungsprozeß der Nitrozellulose erheblich gefördert wird. Es ist ja sattsam genug bekannt, wie durch Druck chemische und physikalisch-chemische Vorgänge beeinflußt werden, als daß es nötig wäre, diesem Thema noch eine besondere Besprechung zu Teil werden zu lassen. Auf jeden Fall ist zu raten, überall, wo die Folgen einer allzugroßen Alkohollöslichkeit der Nitrozellulose zu befürchten sein könnten, gleich von Anfang an Zentrifugen aufzustellen statt hydraulischer Pressen.

*) Waschalkohol enthält 1,5—3 gr Nitrozellulose im Liter Preßalkohol 4,5—6 gr.

Glasersatz.

Von Dr. A. von Unruh-Berlin.

(Schluß.)

Das D. R.-P. 140480 der Rheinischen Gummi- und Zelluloid-Fabrik Mannheim-Neckarau schützt die Eigenschaft gewisser Kohlenwasserstoff enthaltender Derivate des Naphthalins, nämlich des α- und β-Phenylnaphthalins, des α- und β-Benzylnaphthalins, des α- und β-Dinaphthyls und des α- und β-Dinaphthylmethans, ein nahezu geruchloses Zelluloid zu liefern, nicht zu färben und der Transparenz keinerlei Abbruch zu tun. Nach dem D. R.-P. 132371 der Deutschen Zelluloid-Fabrik in Leipzig-Plagwitz benutzt man zur Herstellung zelluloidähnlicher Produkte statt Kampher die Azetylderivate sekundärer, aromatischer Amine, wie Azetyldiphenylamin, Azetylphenyltolylamin, Azetylphenylnaphthylamin etc., in denen zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch aromatische Reste substituiert sind. Bei Verarbeitung dieser Körper mit Nitrozellulose erhält man geruch- und farblose, sowie dauernd klar bleibende Produkte von großer Elastizität und Politurfähigkeit. Zelluloide von großer Geschmeidigkeit, absoluter Klarheit und Durchsichtigkeit, Geruchlosigkeit und Lichtechtheit erzeugt man, indem man die Azetylderivate sekundärer, aliphatisch-aromatischer Amine mehrfach destilliert und außerdem mit organischen Lösungsmitteln wie Ligroin, Benzol etc. behandelt (Franz. Pat. 341556 und 377671 der Chem. Fabrik Weiler-ter-Meer). Zur Herstellung von zelluloidähnlichen, durchsichtigen und elastischen Massen verwendet das Engl. Pat. 1313 von J. N. Goldsmith und der British Xylonite Co. in Brantham, Suffolk als Ersatz von Kampfer Azetine oder Glyzerinessigsäureester, Benzizine oder Glyzerinbenzoësäureester, Ester der Phthalsäure oder ihr Anhydrid oder Ester der Bernsteinsäure und aliphatische Alkohole, Pulegon, Thujon oder diese enthaltende Oele wie das Poley-Oel; Kondensationsprodukte des Azetons oder der Azetonöle mit Benzaldehyd, Azetaldehyd oder Formaldehyd. Vorzügliche Ersatzmittel für Kampfer bei der Herstellung von durchsichtigem Zelluloid sind ferner die Körper, die aus ungesättigten zyklischen Ketonen oder künstlich hergestellten Zyklohexenonen einerseits und organischen Magnesiumverbindungen, z. B. Benzyl- oder Naphthylmagnesiumhalogeniden andrerseits entstehen (D. R.-P. 202720 von Dr. B. Szelinsky in München). Besonders geeignet sind Benzyldihydrokarvon, α-Naphthylhydrokarvon, Benzyldihydropulegon. Das Produkt ist ein transparentes biegsames, aber doch hartes Zelluloid.

Die Herstellung von Zelluloid und ähnlichen Produkten schützt das Franz. Pat. 382350 von Cyprien Gillet sen. Bei dieser Erfindung ist ein Teil des Kampfers oder anderer bei der Fabrikation des Zelluloids oder ähnlicher Produkte benutzter Stoffe durch einen entsprechenden Teil einer Harz-Rizinusölmischung ersetzt. Zur Benutzung kann jedes alkohollösliche Harz gelangen. Für durchsichtige Massen eignen sich durchsichtige Harze, z. B. Kolophonium. B. G. Buchstab in Lausanne (D. R.-P. 214398) behandelt eine Lösung von Nitrozellulose mit Luft oder Sauerstoff und verarbeitet das erhaltene Produkt nach Zusatz von Milchsäure oder deren Salzen, Strontiumchlorid und Rizinusöl in üblicher Weise. Etwa verdunstendes Lösungsmittel wird durch Methylalkohol ersetzt. Beim Trocknen hinterbleibt ein schönes, glasartiges Produkt von geringer Brennbarkeit. In dem D. R.-P. 220228 von Dr. L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz, ist der Kampfer des Zelluloids durch Chloralhydrat, Chloralalkoholat etc. in geeigneten Lösungsmitteln ersetzt. Aus den genügend flüssigen Lösungen lassen sich schwer entflammbare Platten, Films, Bänder, Lacke etc. herstellen. Das D. R.-P. 221081 der Société Industrielle de Zelluloid in Paris setzt der Mischung aus Nitrozellulose und Kampfer oder Kampferersatzmitteln Maltodextrin zu, wobei die Azidität des Maltodextrins durch Hinzufügung von etwa 5% Borax neutralisiert wird. Durch die Beimischung des Maltodextrins wird die Plastizität, die Transparenz, die Dauerhaftigkeit und der Glanz der Politur erhöht und die Brennbarkeit herabgesetzt.

Die am längsten bekannten Zelluloseester organischer Säuren sind die Azetylzellulosen oder Zelluloseazetate. Erst in den letzten Jahren hat man der Ameisensäure statt der Essigsäure mehr Beachtung geschenkt und mit der Herstellung von Formylzellulosen oder Zelluloseformiaten speziell auch als Ersatz für Glas in Form durchsichtiger Massen begonnen.

Nach L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz, wird Azetylzellulose durch Ueberführung der Zellulose in Hydrozellulose und Eintragen letzterer in Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure gewonnen (Ver. Staat. Amer. Pat. 654088). Das Franz. Pat. 316500 von L. Landsberg ersetzt die Schwefelsäure durch Phosphorsäure, Meta-, Pyrophos-

phorsäure oder Phosphorsäureanhydrid. Z. B. wird nach der Methode von Girard bereitete Hydrozellulose in der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid suspendiert und mit 1% wasserfreier Phosphorsäure versetzt. Nach dem Durchmischen und Erwärmen auf 40—50° erhält man eine zähe, gelatinöse Masse, die in Chloroform leicht löslich ist und nach dessen Verdunsten eine durchsichtige, biegsame Masse bildet. Nach dem Schweizer Pat. 54146 von Borzykowski in Charlottenburg wird ein durchsichtiger, biegsamer, unentzündbarer, witterungsbeständiger, als Glasersatz dienender Formkörper erzeugt, indem man eine azidylierte Zellulose enthaltende Lösung in Formen gießt, darauf die azidylierte Zellulose zum Erstarren bringt und aus den Formen entfernt. W. H. Walker in Newton Mass. stellt durchsichtige Ersatzmittel für Horn, Zelluloid etc. aus Zelluloseazetat her, indem er dieses ohne oder mit Zusatz von Rizinusöl mit Thymol und Chloroform oder mit einem Phenol allein unter Druck erhitzt (Amer. Pat. 774713 und 774714). Plastische, durchsichtige, zelluloidähnliche Massen von geringer Brennbarkeit lassen sich aus den Azetylderivaten der Zellulose herstellen, indem man z. B. 100 T. Azetylzellulose mit 50 T. Kampfer in Chloroform- oder Eisessiglösung in gelinder Wärme behandelt und das Lösungsmittel verdunsten läßt (Franz. Pat. 317007 und 317008 der Société anonyme des Produits Fréd. Bayer et Cie.). Auch andere Azetylderivate der Zellulose (D. R.-P. 118538 und 120713 von L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz, aus Hydrozellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure und D. R.-P. 85329 und 86363 von Croß und Bevan in London aus Zellulose mit Chlorazetyl und Zink- oder Magnesiumazetat) sind zur Herstellung durchsichtiger Massen geeignet.

Dr. A. Eichengrün in Berlin gelang es, eine neue Azetylzellulose herzustellen, die zum Unterschied von anderen in Azeton in Essigäther löslich ist.[1]) Dieser „Cellit" genannte Zelluloseester löst sich in Essigsäure und gibt mit Kampfer oder künstlichem Kampferersatz zelluloidartige Massen (Cellon), die sich besonders dadurch auszeichnen, daß sie vollkommen durchsichtig und glasklar und vor allem sehr schwer brennbar sind. Deshalb sind daraus hergestellte Folien besonders für Kinematographenfilms[2]) geeignet. Außerdem läßt sich die Masse ebenso wie Zelluloid in Form von Blöcken bringen, zu Stäben, Platten, Röhren etc. schneiden und walzen und so für mannigfache Zwecke als Glasersatz verwerten. Das D. R.-P. 196730 und das Zusatz-D. R.-P. 201910 von Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rhein beseitigen die schädliche Nachwirkung der Schwefelsäure und anderer bei der Darstellung von Azetylzellulose verwendeter Kontaktsubstanzen mit schädlicher Säurenachwirkung durch Zusatz von starken Basen oder deren Salzen mit schwachen Säuren. Auch die Nitrate sind dazu geeignet. Aus den gewonnenen Lösungen lassen sich Films und Zelluloid von vorzüglichen Eigenschaften und großer Durchsichtigkeit gewinnen. — Das D. R.-P. 201907 von E. Fischer in Schöneberg b. Berlin schützt die Herstellung sehr harter, glänzender und durchsichtiger Schichten von Zelluloseazetat resp. Zellulosenitrat durch Lösen dieser Körper in Nitromethan und Verdunstenlassen des Lösungsmittels. W. Merckens und H. B. Manissadjian (Engl. Pat. 8647 vom 9. April 1910) stellen transparente, nicht entzündbare Films etc. durch Verwendung eines Doppelesters der Zellulose her. Sie verwenden statt des reinen Zelluloseazetats Zelluloseester mit verschiedenen Säureradikalen (Zelluloseschwefelsäureazetat) und Phenolester etc. Gemischte Lösungen von Azetyl- und Nitrozellulose in Diazetonalkohol liefern Produkte von größerer Festigkeit, höherer Isolierfähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien als solche von reinem Zelluloseazetat (D. R.-P. 246967 von W. F. Doerflinger in Brooklyn, V. St. A.).

Das erst neuerdings zur Anwendung gelangende, für die gleichen Zwecke wie die Azetylzellulose dienende Zelluloseformiat wird nach dem Franz. Pat. 376262 von J. P. Bemberg, A.-G., durch Einwirkung von Ameisensäure auf Zellulose in Gegenwart wasserentziehender Säuren hergestellt. Dazu ist Schwefelsäure verwendbar, besser jedoch gasförmige Salzsäure, da diese einen regelmäßigeren Verlauf der Reaktion bewirkt und die Zellulose nicht so schnell zum Gelatinieren bringt. Das D. R.-P. 239701 der Internationalen Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue b. Stettin bringt die Formylzellulose durch Zusatz von Milchsäure in Lösung. Man verfährt nach dem D. R.-P. 233589 der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld derartig, indem man Zellulosehydrate bei gelinder Wärme in Ameisensäure löst. Dann gibt man Milchsäure hinzu, destilliert die Ameisensäure im Vakuum bei gelinder Wärme ab, bis ein zäher, glasklarer Sirup zurückbleibt, der beim Erkalten eine feste, klare, plastische Lösung gibt. Die oben erwähnte Lösung von Formylzellulose in Ameisensäure kann ebenfalls direkt auf Films, Platten etc. verarbeitet werden (Engl. Pat. 1570 der Ver. Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld vom 30. Juni 1910). Durch Behandlung der Zellulose mit Ameisensäure und Sulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure unter Zusatz von Chlorzink stellen Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld Formiate der Zellulose her, die ebenfalls als Glasersatz geeignet sind (Franz. Pat. 422542 und D. R.-P. 237765 und 237766).

Die Eigenschaft des Leimes und der Gelatine aus ihren gallertartigen Lösungen beim Eintrocknen zu hornartigen, festen, durchsichtigen Körpern zu erstarren, haben die Veranlassung dazu gegeben, auch diese Stoffe als Glasersatz nutzbar zu machen. Nach dem D. R.-P. 128035 der Ersten Offenbacher Gelatine-Folien-Fabrik Koch und Liebmann werden unlösliche Gelatinefolien in der Weise hergestellt, daß man Glasplatten, die mit Soda, Holzasche und Talk gereinigt und in erwärmtem Zustande durch eine Lösung von Kautschuk in Benzin gezogen wurden, mit einer Gelatinelösung überzieht und nach dem Trocknen in eine Lösung von essigsaurer Tonerde eintaucht. Man trocknet dann den Ueberzug abermals und zieht ihn von der Glasplatte. Die Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering) in Berlin erzeugt wasserunlösliche Gelatinekörper bezw. unlösliche Gelatine enthaltende Massen dadurch, daß sie die fertige Gelatinefolie in die Lösung eines Aldehyds (Formaldehyd, Azetaldehyd, Aroleïn, Benzaldehyd etc.) eintaucht oder die Gelatinelösung mit der Aldehydlösung versetzt und auf einer Unterlage eintrocknen läßt (D. R.-P. 104365, 116446 und 116800). Die Herstellung eines Zelluloid- resp Glasersatzmittels aus Leim oder einem ähnlichen Kolloidstoff, einer Säure und Formaldehyd kennzeichnet den Inhalt des D. R.-P. 220685 von H. Heydenhauß, A. Bánhegyi und K. Glaser in Wien. Dazu wird ein Gemisch von Leim, Gelatine oder tierischem Albumin mit Carragheenextrakt, Essigsäure oder einer ähnlich wirkenden Säure und Alkohol versetzt und das Ganze mit Formaldehyd gehärtet.

[1]) Chem. Ztg. Rep. 1908, S. 228. — Nach Angaben von anderer Seite sind die azetonlöslichen Zelluloseester von G. H. Miles erfunden worden (amer. Pat. 838350 von 1904), dessen deutsche Patentanmeldung die Elberfelder Farbenfabriken aufkauften.

[2]) Hierzu schreibt man uns von anderer Seite: Es ist ein Irrtum, daß Cellon zu Kinematographenfilms verwendet wird. Hierzu wird im allgemeinen Zelluloseazetat verwendet (vgl. Mork, franz. Pat. 415752) und nicht Cellon, das eine feste Lösung von Zelluloseazetat und verschiedenen Kampferersatzmitteln ist. Ueberhaupt ist Cellon bloß ein Phantasiename für Zelluloseazetat, wie es deren viele gibt, wie Azellon, Emaillit (Cellonit) usw.

Neben Leim und Gelatine sind auch Produkte des Kaseins und der eiweißartigen Stoffe, der Albumosen, geeignet als Glasersatz zu fungieren. Nach Chemische Fabrik auf Aktien vormals E. Schering in Berlin (D. R.-P. 99509 und 107637) lassen sich durchsichtige unlösliche Massen aus diesem durch Behandlung mit Formaldehyd herstellen. A. Spitteler in Prien am Chiemsee gewinnt durchsichtige Massen aus Kasein, durch Lösen in Alkali, Abscheidung der undurchsichtigen Anteile und Weiterverarbeitung der klaren Kaseinlösung (D. R.-P. 115681). Die Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien, vormals Menier-F. N. Reithoffer in Harburg an der Elbe (D. R.-P. 141309) verwenden zum Klären der Kaseinlösungen behufs Herstellung durchsichtiger Massen an Stelle von Aetzalkalien kohlensaure Alkalien. Dabei ist die Zersetzung weniger stark als bei Verwendung von Aetzalkalien, und es wird ein vollkommen klares und durchsichtiges Produkt gewonnen. Plastische, durchsichtige und als Glasersatz geeignete Massen erzeugen H. Chatelineau und A. Fleury (D. R.-P. 185240 und 185241), indem sie Kasein mit einem Phenol (z. B. Karbolsäure, Kreosot oder Guajacol) mit oder ohne Druck erhitzen oder aber, indem sie dem Gemisch von Phenol, Kasein und Zellulose oder Zellulosederivaten einen Zusatz von Kampfer beifügen. Ein Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen Massen schützt das D. R.-P. 198473 von W. Betz in Berlin. Die die Trübung der Kaseinlösungen bedingenden Stoffe werden durch wässerige Lösungen basischer Salze der Phosphorsäure, Borsäure oder schwefligen Säure abgeschieden. Die klare Lösung wird dann weiter verarbeitet. Die Herstellung einer plastischen Masse aus Kasein geschieht nach dem D. R.-P. 128815 von J. Mensik in Deutschbrod in Böhmen derart, daß man die Kaseinlösung mit einer Harzlösung innig vermischt, vegetabilische oder animalische Stoffe hinzumischt und Formalin hinzusetzt, wodurch das Kasein zum Gerinnen gebracht wird. Aus der noch plastischen Masse läßt sich ein isolierfähiges, leichtes und brechfestes Produkt gewinnen, indem man sie auf eine Unterlage aus Draht-, Rohr- oder Strohgeflecht bringt, Die Engl. Pat. 17657 vom 31. August 1899 und 17258 vom 5. August 1902 von A. Spitteler in Prien am Chiemsee schützen die Herstellung von durchsichtigen Massen durch Behandlung von Paranucleoproteïdlösungen, z. B. Milch mit Aetzalkalien oder Alkalikarbonaten. Die sich bildende Gallerte wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und gibt nach dem Trocknen und Koagulieren eine durchsichtige feste Masse, die sich als Glasersatz eignet. Eine als Ersatz für Glas, Zelluloid, photographische Platten etc. verwendbare Masse stellt G. W. Betz in Berlin durch Koagulation von Kasein aus seinen Lösungen mittels Formaldehyd her (Franz. Pat. 367407). Die Masse wird dann entwässert und ev. unter Anwendung von Druck und Wärme getrocknet. Das Produkt zeichnet sich durch seine vollkommene Durchsichtigkeit und gleichartige Beschaffenheit aus.

Die D. R.-P. 114412, 121530, 125621, 128124 und 129064 von Dr. W. Holtschmidt in Bonn a. Rhein schützen Verfahren zur Herstellung von entfärbtem Eiweiß aus Blut, tierischen Sekreten wie Milch, sowie aus eiweißhaltigen Flüssigkeiten pflanzlichen Ursprungs wie Rübenmelasse, überhaupt aus allen fällbaren, Eiweißstoffe enthaltenden Flüssigkeiten. Diese Stoffe werden mit einer Permanganatlösung und Schwefelsäure versetzt und durch Natriumsulfit entfärbt. Daraus läßt sich das Eiweiß in einer Form gewinnen, die es als Glasersatz geeignet macht. Nach dem D. R.-P. 128214 werden Eiweißstoffe durch Säuren oder Alkalien oder als solche wirkende Salze aufgeweicht und erst dann mit Oxydations- und Reduktionsmitteln behandelt. Das koagulierte Eiweiß geht beim Trocknen in einen hornartigen Zustand über. Um daraus ein entfärbtes Eiweiß zu gewinnen, werden die Oxydations- und Reduktionsmittel gleichzeitig mit den Aufweichungsmitteln hinzugefügt (D. R.-P. 129064). Z. B. werden 20 g trocken gemahlene Fleischabfälle, Blutpulver oder dergl. mit ca. 100 ccm Salzsäure von 10—22% in einem verschließbaren Glasgefäß gut durchgeknetet, alsdann 2 g chlorsaures Kali hinzusetzt und bis zur Entfärbung öfters umschüttelt. K. Desgeorges in Lyon (V. St. Am. Pat. 863268) unterwirft eiweißreiche Substanzen in einer Kochsalzlösung (z. B. Kasein) der elektrolytischen Behandlung und erhält bei Verwendung von Blei- oder Aluminiumelektroden eine unlösliche, farblose, hornartige Masse, die als Ersatz für Zelluloid und Glas dienen kann. Das Franz. Pat. 382122 von K. Desgeorges und F. Lebreil hat als Gegenstand der Erfindung ebenfalls die elektrolytische Behandlung von Eiweißstoffen in Natriumchloridlösung. Die Masse wird nach der Elektrolyse zur Reinigung von Phosphaten etc. auf 120° erwärmt und in dünne Scheiben zerschnitten, die man in fließendem Wasser auswässert. Ein Zusatz von Schwefel oder schwefliger Säure von Anfang an, bewirkt die Entstehung durchsichtiger Massen. A. Stocker und F. Lehmann in Berlin (D. R.-P. 102133 und 222319) stellen zelluloidartige Massen aus Agar-Agar, Ceresin, Wachs, venetianischem Terpentin, Rizinusöl und Stärke her. Ebenfal's gut durchsichtige Massen erhält man, wenn man einer Mischung aus Agar-Agar oder anderen aus Meeresalgen gewonnenen Gelatine-Substanzen und Wachs, Rizinusöl oder Mohnöl noch Kasein zusetzt. Paul Claude Jaquenin und Robert-Emile-Eugène Héraud in Frankreich erhielten ein Patent (Franz. Pat. 424820) auf die Herstellung eines Stoffes, der geeignet ist, als Ersatz für Glas, Zelluloid, Glimmer, Gelatine etc. zu dienen. Danach werden 75 g Fischleim, 125 g Gelatine, 45 g Meeresalgen, 15 g isländisches Moos, 5 g Glyzerin, 5 g Natrium- oder Kaliumsilicat, 20 g Alkohol von 90% und 10 g Glukose gemischt und in der Wärme bei einer Temperatur von wenigstens 70° filtriert. Beim Abkühlen und Trocknen dieser Lösung erhält man glasähnliche Produkte, die in eine Auflösung von 20 Teilen Eiweiß in 80 Teilen destilliertem Wasser getaucht werden. Um den so erhaltenen Gegenständen die erforderliche Härte und Festigkeit zu erteilen, stellt man eine Lösung von 250 g Zapon, 10 g Terpentin, 75 g Nitrozellulose, 15 g Kolophonium, 5 g Zelluloid, 40 g Alkohol von 90%, 5 g Methylester her, taucht die Gegenstände in diese ein und läßt trocknen.

Bakelit, ein synthetisches Harz, welches durch Kondensation von Phenolen mit Formalin hergestellt wird, kann in manchen Fällen Glas ersetzen. Dieses Produkt zeigt häufig den Nachteil, sich mehr oder weniger gelb bis rot zu färben, welche Eigenschaft der Verwendung dieses Körpers in vielen Fällen Abbruch tut. — Das D. R.-P. 140552 von A. Luft stellt durchsichtige plastische Massen her, indem das durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenol hergestellte, spröde Harz in Azeton, Alkohol, Glyzerin, organischen Säuren etc. gelöst, in Formen gegossen, eingedickt und getrocknet wird. Ein Gemisch von Glyzerin und Formaldehyd, welches der Masse zugesetzt wird, erhöht deren Härtegrad. Zur Erhöhung der Plastizität setzt man Kampfer, Kautschuk oder dergl. hinzu. Ein Verfahren zur Darstellung farbloser, bezw. sehr hellfarbiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden wird durch das D. R.-P. 233395 der Bakelite-Gesellschaft geschützt. Danach werden die in den löslichen Kondensationszwischenprodukten enthaltenen farbstoffbildenden Körper vor der Erhärtung durch geeig-

nete Extraktionsmittel wie z. B. Aether entfernt. Eine glasartige Masse stellen Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rhein (Schweizer Pat. 40994 v. 7. XII. 07) durch Erhitzen von 100 T. Phenol mit 100 T. 40prozentigem Formaldehyd und 30 T. neutralem Natriumsulfit im offenen Gefäß zuerst bei Wasserbadtemperatur und nach Eintritt der Reaktion auf 130°. Das Ganze erstarrt zu einer harten, glasigen Masse, die sich vorzüglich bearbeiten läßt.

Als Beispiele zur Herstellung von Glasersatzprodukten aus Keratin oder Osseïn mögen die D. R.-P. 184915 von Dr. J. Hofemeier in Kroisbach bei Graz (Oesterr. Pat. 28702) und die D. R.-P. 197250 und 202265 von Dr. A. Hellbronner und E. Vallée in Paris dienen. Nach dem ersteren erzeugt man hornartige, plastische Massen aus Keratinsubstanzen, wie z. B. Horn, Haaren und dergl. Die mit verdünnter Mineralsäure bei einer Temperatur bis etwa 70° behandelten Keratinsubstanzen werden so lange der Einwirkung eines alkalisch wirkenden Stoffes (z. B. Alkalilauge) ausgesetzt, bis eine Quellung eintritt zum Zwecke, durch Kompression der Masse ein hornartiges Endprodukt zu erhalten, welches in bekannter Weise durch Formaldehyd gehärtet werden kann. Hellbronner und Vallée behandln Osseïn bei Temperaturen nicht über 60° mit Alkalilauge und lösen dann in geeigneten Lösungsmitteln wie z. B. in Wasser, Aetzalkalien, Alkalikarbonaten, wässerigen Ammoniaklösungen, Essigsäure, ammoniakalische Lösungen von Metalloxyden (Kupfer-, Nickel-, Silber-, Quecksilber- etc. Oxyden), in mit Glyzerin versetzten Kupfervitriol, in Chlorkalziumlösung etc. (D. R.-P. 197250). Das D. R. R.-P. 202265 macht diese Lösungen für praktische Zwecke durch Ausfällen oder Gerinnenlassen des Osseïns nutzbzr. Das Koagulieren kann durch verschiedene anorganische und organische Substanzen, z. B. gewisse neutrale oder saure Metallsalze wie Ammoniumsulfat, Chlorzink, Kupfervitriol, alkalische Persulfate, mit Gerbsäure oder Oxalsäure versetztes Kochsalz, Alkohol, Azeton, Gerbsäure ete. geschehen. Nach diesem Verfahren lassen sich Scheiben, Platten, Formstücke, plastische Gegenstände, Ueberzüge, Träger für photographische Emulsionen etc. herstellen.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Zelluloid, Glas, Elfenbein etc. ans Salzen der Fettsäuren schützt der Inhalt des D. R.-P. 117878 von J. E. Thorton. Danach werden Aluminium- oder Zinksalze der Fettsäuren mit einem flüchtigen Lösungsmittel behandelt, und die entstandene Lösung alsdann zum Trocknen gebracht. Die Masse kann vorzügliche Verwendung zur Herstellung transparenter Films und Scheiben finden. Vollkommen durchsichtige, plastische Massen ergeben nach dem D. R.-P. 246443 von Dr. L. Lilienfeld in Wien Holzöl oder Holzölfettsäuren oder deren Substitutionsprodukte, Ester oder Salze beim Erhitzen mit Amidoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem geeigneten Kondensationsmittel bei An- oder Abwesenheit von Wasser. Die Gegenwart von geringen Mengen Wasser bei der Reaktion ist von Vorteil, da durch sie ein zu stürmischer Verlauf der Reaktion vermieden wird. Nach dem Erkalten nimmt die Masse die erwünschte Konsistenz an und kann dann noch mit Wasser nachgespült werden. Je nach dem Verhältnis der angewandten Substanzen, der Menge der aromatischen Amine und der Kondensationsmittel zu dem Holzöl, je nach der Temperatur und der Dauer der Reaktion erhält man Produkte der verschiedensten Beschaffenheit, ähnlich der Konsistenz verdickter Oele, des Kautschuks, der Guttapercha oder der Balata bis zu solcher plastischer Massen wie Zelluloid oder Harz. Die Produkte können daher als Ersatz dieser Körper oder als Beimischung zu ihnen Verwendung finden. Sämtliche Modifikationen sind vollkommen durchsichtig und daher besonders als Glasersatz gut geeignet.

Aus den angeführten Beispielen mag man ersehen, wie mannigfach die Möglichkeit der Verwendung von Glasersatzmitteln ist, und in der Tat werden diese und ähnliche Erzeugnisse in kolossalen Mengen und in größter Mannigfaltigkeit für die verschiedensten Zwecke als Ersatzmittel für das Glas benutzt. Wenn auch dieses im allgemeinen heutzutage bei weitem nicht zu den kostbaren Kunstprodukten zählt, so ist doch für viele Zwecke manches im Vorstehenden angeführte Ersatzprodukt empfehlenswert, ja sogar noch wertvoller als das Glas selbst. Deshalb wird man der Erzeugung und Verbesserung neuerer Glasersatzmassen auch weiterhin seine Aufmerksamkeit schenken müssen.

Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen).

Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch-Berlin. (Fortsetzung.)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Heinrich Thiemann in Stolp (Pommern)	Oesterr. Patent Nr. 22371, franz. Patent Nr. 345196, brit. Patent Nr. 13180/1905	Die in Chloroform löslichen Anteile der Bernsteinabfälle werden spröden Bernsteinsorten oder anderen Harzen zugesetzt = Bernsteinersatz.
Heinrich Thiemann in Stolp (Pommern)	Oesterr. Patent Nr. 22372	Vorstehendem Gemisch wird noch Bernstein-, Wein- oder Zitronensäure oder deren Salze zugesetzt=Bernsteinersatz.
Kabelfabrik-Aktiengesellschaft in Wien	Oesterr. Patent Nr. 31234	Stearin- oder ein anderes Fettpech od. eine Mischung dieser wird auf über 130° C erhitzt = Isoliermasse.
Hermann Wolff in Innsbruck	Oesterr. Patent Nr. 41421, schweiz. Patent Nr. 49804	Schafwolle als Isolierhülle.
Edward Salomon Ali-Cohen in Singapore	Oesterr. Patent Nr. 41781	Ein Gemisch aus Asphalt, Petroleum, essigsaurer Tonerde, Alkali und Harz werden unter Erhitzen mit einem oxydierten, vollkommen getrockneten und gereinigten Oel gemischt und die Mischung vulkanisiert = Isoliermasse.
Theodor Guillaume in Mülheim a. Rh.	Schweiz. Patent Nr. 10781	Hülle aus zerteiltem Pflanzenfaserstoff und ev. mit Wachs, Paraffin, Harz oder Mischungen dieser getränkt = Isolierhülle.
Gottfried Diesser in Zürich-Wallishofen	Schweiz. Patent Nr. 54564	Einwirkungsprodukte von Fettsäuren auf Kohlehydrate = Isoliermasse.
Hermann Wolff in Innsbruck	Schweiz. Patent Nr. 49804	Völlig entfettete Schafwolle = Material für Isolierhüllen.



Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Joh. Meyenberg in Baar (Zug, Schweiz)	Schweiz. Patent Nr. 32362	Animalische Faserstoffe werden mit Karnaubawachs und Ozokerit zu Platten gepreßt = Isolierplatten.
John-Hall Kelman in Pittsfield (Mass.)	Schweiz. Patent Nr. 14909 und Nr. 15604	Harter Leinöllack, hergestellt aus Asphalt, gekochtem Leinöl, Gummi und Terpentin = Isolierstoff.
A. Saurer-Hauser in Arbon (Schweiz) u. Ad. Gentzsch in Wien	Schweiz. Patent Nr. 19925	Gemenge von Kautchuk und Karnaubawachs o. dgl. = Isoliermasse.
Luigi Lombardi in Turin	Schweiz. Patent Nr. 20580	Platte aus einer homogenen Wachsmasse = Dielektrikum.
Isola-Werke A. G. in Oerlikon (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr. 26851, brit. Patent Nr. 23243/1902	Gemenge von Seide und einem Bindemittel = Isoliermasse.
Busse & Weilbier in Hannover	Schweiz. Patent Nr. 33281 franz. Patent Nr. 322301	Handschuh aus entfettetem Leder mit Isolierstoff.
Emil Horn in Interlaken (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr. 33654	Isolierplatte aus durch sogenanntes Brauerpech zusammengehaltenen Sägespänen.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Schweiz. Patent Nr. 44096	Formaldehyd wird als Abspaltungsprodukt auf Naphthalin in Gegenwart von Säuren zur Einwirkung gebracht = Harzersatz.

3. Isoliermassen, hergestellt aus anorganischen und organischen Stoffen.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Julius Kathe in Köln-Deutz	D. R.-Patent Nr. 6450 (5. I. 79.)	Gemisch von 40% Asbest, 20% Schlackenwolle, 20% Holzzellulose und 20% zu Halbzeug gemahlenen Hanftaufäden im Holländer gemahlen, auf der Bütte zu Platten geschöpft, mit Wasserglas getränkt, an der Luft getrocknet und zu Ringen oder Platten geschnitten = Dichtungsmaterial für Dampfleitungen.
Thomas Jefferson Mayal in Reading (Mass.)	D. R.-Patent Nr. 18438	Gemisch von Graphit, Kautschuk und Schwefel wird vulkanisiert = Isoliermasse.
Arthur Thaddeus Woodward in New-York	D. R.-Patent Nr. 18902 (13. IX. 81.)	Gemisch aus Silikat, Harz oder Erdpech, Wachs und Oel = Isoliermasse.
Willoughby Smith in Whart Road City Road (Middlesex)	D. R.-Patent Nr. 20462 (18. III. 82.)	Gemisch von Guttapercha und Zinkweiß = Isoliermasse.
Murdoch Mackay und Richard Edward Goolden in London	D. R.-Patent Nr. 21833 (11. VIII. 82.), brit. Patent Nr. 3176/1882	Unter Erhitzen hergestelltes Gemisch von Mineralwachs, Holzteer, Schellack, Asbest, Holz, Flachs, Baumwolle oder Papier mit oder ohne Zusatz von Mehl aus Schiefer, Kieselgur oder Ton = Isoliermasse.
Willoughby Smith in London	D. R.-Patent Nr. 24277 (8. III. 83.), amerik. Patent Nr. 276916	Gemisch von Guttapercha und gemahlener Kohle = Isoliermasse.
Edwin Thomas Truman in London	D. R.-Patent Nr. 27077 (21. VI. 83.)	Gemisch von Graphit mit Guttapercha, Gummi oder Ozokerit = Isoliermasse.
Maximilian Zingler in London	D. R.-Patent Nr. 37824 (22. XII. 85.)	Gemisch von Kautschuk, Schwefelantimon, Schwefel, Kreide, Magnesit und Magnesiumkarbonat = Isoliermasse.
Philipp Weickel, Fabrik Weinsheimer Zollhaus bei Worms a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 38325 (6. I. 86.)	1—2 Volumen Haarkalk (Aescherkalk), 1—3 Volumen zerkleinerte Lederabfälle der Weißgerbereien, 4—10 Volumen benutzte Gerberlohe werden mit 1—10 Volumen Wasser gemischt, zu Ziegeln geformt und an der Luft getrocknet. Eventuell kann der Haarkalk ganz oder teilweise fehlen oder durch gewöhnlichen Aetzkalk ganz oder teilweise ersetzt werden = Wärmeschutzmasse, Bausteine.
F. J. Heilemann in Berlin	D. R.-Patent Nr. 49261 (28. II. 89.)	Zähe Pappe wird in eine Lösung von Natronwasserglas und Kupfervitriol gebracht, gewellt und mit ebenso präparierten Versteifungsleisten versehen, worauf die Ausfüllung der Wellen beiderseits mit einem Estrich aus 1 Teil mit gleicher Flüssigkeit imprägnierten Sägespänen und 3 Teilen Kieselgur unter Zusatz von Wasserglas erfolgt, nach dessen Abtrocknung die eine Seite mit Papierfilz oder Rohpappe, die andere Seite mit Asbestpapier beklebt wird = Bekleidungsplatten für Wände und Decken.
Firma Woodhouse & Rowson United Limited in London	D. R.-Patent Nr. 54444 (19. XI. 89.)	Gemisch von Zement und event. Gips wird zu Isolatoren geformt und nach dem Erhitzen werden diese mit festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, Harzölen oder Harzen in Lösung getränkt.
Ernst Fahrig in Stamford Hill (Engl.)	D. R.-Patent Nr. 57618 (4. VI. 90.), brit. Patent Nr. 1897/1890	Aus reinem Zellstoff hergestellte Pulpe wird mit Manilafaser gemischt, im Feinholländer durchgearbeitet, das Ganzzeug wird mit Seife und Alaun ev. auch mit Flammschutzmitteln geleimt und unter Zwischenstreuen von nichtleitendem Material werden Blätter aus diesem Material aufeinander geschichtet, gepreßt, getrocknet und mit Konservierungsmitteln imprägniert = Isoliermasse.
Johann Humpert in Duisburg	D. R.-Patent Nr. 60550 (23. I. 91.)	Rohre werden aus Streifen hergestellt, die aus Leinwand, Hanfgewebe o. dgl. bestehen, welche vor dem Aufwickeln auf einen Dorn mit einer durch Verseifen von Harzöl mit Kalkhydrat bereiteten, unlöslichen Seife dick bestrichen worden sind = frostbeständige Rohre.
Ludw. Bäärnhielm in Stockholm und August Ilonander in Kärfeta (Schweden)	D. R.-Patent Nr. 77810 (3. IX. 93.)	Stearinpech wird mit Schwefel auf 120—175° C erhitzt = Isoliermasse.
Felten & Guilleaume zu Carlswerk in Mülheim a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 82167 (12. IV. 93.)	Gemisch von Magnesia, Asbest, Talk, flüssigem Leim, Glyzerin und Natrium- oder Kaliumbikarbonat = Schutzbekleidung für elektrische Leitungen.

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Pierre Janssen in Brüssel	D. R.-Patent Nr. 93 309 (18. X. 95.)	Gemisch von Damarharz und Asphalt wird mit Terpentin bis auf 20—25° Bé eingedampft und dann mit Graphit, China-Clay und Terpentin gemischt = Isoliermasse.
Louis Fritz Albert Magdolf in Berlin	D. R.-Patent Nr. 96 170 (6. II. 96.)	Schellack, Harz o. dgl. werden in Alkohol o. dgl. gelöst, der Lösung wasserbeständige Füllkörper, Farbstoffe und Wasser bis zur Abscheidung eines Breis zugesetzt, der getrocknet, pulverisiert und in heiße Formen gepreßt wird = Isoliermasse.
Hans Wunner in Saarburg i. Lothr.	D. R.-Patent Nr. 103 733 (13. I. 98.)	Von flüssigen Oelen freie bituminöse Massen werden mit Alkali emulgiert u. durch Zusatz von Bariumsuperoxyd einer Oxydation unterworfen = Isolierstoff.
Ludwig Grote in London	D. R.-Patent Nr. 105 104 (19. VIII. 98.), Nr. 111 172 (11. X. 98.), brit. Patent Nr. 25 171/1898	Pappe, Papier oder Gewebe aus Asbest werden mit einer Wasserglaslösung imprägniert und mehrere Schichten mittels eines Klebstoffes (Wasserglas) zusammengeklebt, um einen Wickelapparat gewickelt und der entstehende Kasten mit heißem Harz, Wachs oder Paraffin imprägniert = isolierfähige Kasten.
L. Hackethal in Hannover	D. R.-Patent Nr. 113 520 (26. V. 98.)	Faserige Gespinste oder papierartige Stoffe werden mit Massen aus Leinöl und Mennige getränkt = Isolationsmaterial.
Willibald Gelinek in Bünauberg (Böhmen)	D. R.-Patent Nr. 119 759, amerik. Patent Nr. 662 929, österr. Patent Nr. 6443	Mischen einer aus Steinkohlenteer, Kolophonium, Asbest, Kaolin, Infusorienerde und Kalk erhaltenen Masse mit Faserstoffen = Hartgummiersatz.
Von Orth & Co. G. m. b. H. in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 125 599 (8. XII. 1900)	Das Lösungsmittel für den zu bindenden pulverartigen Füllstoff wird diesem Stoff oder einem seiner Bestandteile einverleibt = Isoliermasse.
Paul Tonn in Berlin	D. R.-Patent Nr. 132 780 (7. IV. 01.)	Sägespäne werden mit Blut getränkt und dieser Mischung wird im angehenden Fäulniszustande Zementpulver zugemischt, bis das Ganze eine trockene Masse bildet, die vermahlen und unter Zusatz von trockengerührtem Gummibrei in Heißformen zu Platten oder Façonstücken gepreßt wird = Isoliermasse.
Max C. Staeler in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 134 573 (2. VIII. 1900)	Schwefelhaltiger Kautschuk u. reiner Kautschuk werden für sich auf dem Kalander zu je einem Blatt geformt und beide Blätter durch warme Walzen geschickt = Isolierstoff.
F. H. Bowden in London	D. R.-Patent Nr. 136 623 (6. VIII. 01.)	Die bei 260—280° C überdestillierenden Teile des Steinkohlenteeröls werden mit bestimmten Harzen (Singaporekopal, Bastardkopal oder Anime) erhitzt und dem so erhaltenen Produkt wird, um es im erforderlichen Grade biegsam zu machen, ein nicht trocknendes Oel und eine feinpulverige, nicht leitende Mineralsubstanz (Speckstein) zugesetzt = Gegen Elektrizität isolierendes, wasserdichtes Produkt.
Clemens Dörr & Comp. in Frankfurt a. M.	D. R.-Patent Nr. 137 567 (23. XII. 98.)	Dem erhitzten dünnflüssigen Teer werden Füllstoffe zugesetzt und dann auf 150—200 eingedickt = Isoliermasse.
Felix Clauss in Meerane i. S.	D. R.-Patent Nr. 144 057 (28. I. 99.)	Serpentinsteinabfall wird mit Leinölfirnis, Teerrückständen, Paraffin, Wasserglas o. dgl. gemischt = Isoliermasse.
J. G. Grube, J. E. R. Waitz Nachf. in Hamburg	D. R -Patent Nr. 144 162	Asbest od. Glimmer wird fein gemahlen, mit Tonerdesulfat und Agar-Agarlösung vermischt = Isoliermasse.
V. Karavdine in Paris	D. R.-Patent Nr. 145 250 (25. IX. 01.)	Trocknende Oele oder Harze oder Asphalt werden mit Schwefel auf etwa 200—300° C erhitzt, alsdann anorganische Füllstoffe (fein verteilter Asbest, Bimsstein oder Sand) zugesetzt und die Masse wird schließlich auf 400° C erhitzt und in geheizte Formen gebracht. Eventuell läßt man das erhaltene Produkt vor der Formgebung erstarren, pulverisiert die erstarrte Masse und bringt das Pulver unter Druck in erhitzte Formen = Isoliermasse.
Schweiz. Xylolith-(Steinholz-)Fabrik Dr. P. Karrer vorm. Rillier & Karrer in Möriken u. Dr. Johann Billwiller in Goldach	D. R.-Patent Nr. 160 385 (28. VII. 03.), schweiz. Patent Nr. 33 136, brit. Patent Nr. 28 434/1904	Pflanzenfasern werden mit Magnesiumoxyd gepreßt = Isoliermaterial.
„Pyrisolith" Elektrische Isolierkörper-Fabrik Akt. Ges. in Ofen-Pest	D. R.-Patent Nr. 164 434 (24. I. 05.), brit. Patent Nr. 10 083/1902, franz. Patent Nr. 320 675	Bei 37—50° flüssiges Bitumen wird fest mit fein gemahlenem und erhitzt. Isolierstoff (Gips, Kalk, Magnesit, Quarz u. dgl.) unter Luftabschluß gemischt und erhitzt, bis ein trockenes, mehlförmiges Pulver entsteht, das sich unter hohem Druck in Pressen formen läßt = Isolierkörpermasse.
Busse & Weilbier in Hannover	D. R.-Patent Nr. 166 227 (10. II. 05.), schweiz. Patent Nr. 33 281, amerik. Patent Nr. 825 435	Handschuhleder wird mit Soda entfettet und mit einer Eisenvitriol, Schwefelsäure und Natriumnitrat enthaltenden Lösung getränkt, gespült, getrocknet = Isolierhandschuhe.
Chemisch-technisch. Fabrik Dr. Alb. Brand & Co., G. m. b. H. in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 166 370 (25. IV. 03.)	In Marmor werden Lösungen von Asphalt, Paraffin, Kautschuk, Guttapercha, Leinöl u. dgl. eingeführt = Erhöhung d. Isoliereigenschaften des Marmors.
Robert Müller in München	D. R.-Patent Nr. 167 166 (12. I. 04.), brit. Patent Nr. 18 989/1904, österr. Patent Nr. 32 356, schweiz. Patent Nr. 31 240	Asbest wird mit oder ohne Füllstoffe mit einer Lösung von Pech gemengt, gepreßt und getrocknet = Isoliermasse.
Société Anonyme Mattey & Co. in Vallorbe (Schweiz)	D. R.-Patent Nr. 177 671 (23. X. 04.), schweiz. Patent Nr. 31 241, brit. Patent Nr. 18 920/1904	Asbest u. Sparkalk (Gips) werden mit Kohlenwasserstoff und Schwefel und event. mit Pech und Paragummi imprägniert.
Paul Horn in Hamburg	D. R.-Patent Nr. 186 280 (28. 9. 06.)	Gepulvertes Magnesiumsilikat wird mit Harz- oder Gummiharzbestandteilen zusammengeschmolzen und auf 200—300° C erhitzt = Hartgummiersatz.

(Fortsetzung folgt.)

Neue Nutzungsgebiete für Talkum.

Aus dem Oeffentl. chem.-techn. Untersuchungs- und Versuchslaboratorium von Dr. O. Makowka, Berlin-Wilmersdorf, mitgeteilt von Dr. Th. Nieszytka-Norman.

Bis vor zirka Jahresfrist war die Literatur über Talkum eine sehr spärliche. Sie beschränkte sich im wesentlichen auf die wohlbekannten mineralogischen und geologischen Daten, die durch einige Sätze über das leichte Gewicht und die Fettigkeit des Minerals allenfalls ergänzt wurden. Dank dem energischen Eingreifen des „Verbandes der Talkuminteressenten in Oesterreich-Ungarn" hat sich eine Wandlung auch auf diesem Gebiete vollzogen; heute liegen bereits zahlreiche und umfangreiche Ausarbeitungen über Versuche und neue Vorschriften über Verwendungsmöglichkeiten des Talkums in einer ganzen Reihe von Industrien vor. Die nachstehende Zusammenfassung derselben sowie eigener Beobachtungen usw. auf diesem Gebiete dürften auch für weitere Fachkreise nicht ohne Interesse sein.

Ob die Anwendung des Talkums tatsächlich bereits auf ein Jahrtausend zurückdatiert werden muß, welchem Gewerbe das Mineral mit seinen eigentümlichen Eigenschaften zuerst dienstbar gemacht wurde, soll hier nicht näher untersucht werden. Bekannt war das fettige Mineral jedenfalls seit undenklichen Zeiten für primitive Schnitzereien, in späteren Zeiten, ferner bis herab auf unsere Tage seiner abfärbenden Eigenschaften halber als Schreibmaterial (Schneiderkreide) dem ehrsamen Schneidergewerbe, als Einstreupulver den Handschuhmachern, zum Abpudern usw. den Lederfabrikanten, den Baumwollspinnereien und Webereien, den Bleichereien, Wäschereien und Metallarbeitern. Zu diesen bekannten Anwendungsgebieten gesellen sich nun eine ganze Reihe neuer, für welche die vielgestaltige Brauchbarkeit des Materials einwandfrei bewiesen ist. Das feine Korn des Talkums, der Wegfall lästiger Staubbildung, infolgedessen die Möglichkeit der Herstellung allerfeinster Pulver, die bekannte Geschmeidigkeit und Fettigkeit, die Widerstandsfähigkeit gegenüber selbst hohen Temperaturen, die Unempfindlichkeit gegen zahlreiche Chemikalien, die leichte Mischbarkeit mit anderen Stoffen, die durch Zusätze bequem und wesentlich erhöhte Plastizität waren dabei ausschlaggeqend.

Bei der kurz erwähnten Fabrikation und Weiterverarbeitung von Handschuhleder, Riemen-, Sattler- und Vacheleder, auch genarbten Ledern, wie sie für Polstermöbel z. B. verbraucht werden, wird Talkum zum Strecken der Seifenschmieren, Aasschmieren, des Alauns usw. benützt, oder er dient zur Absorption der den Ledern bezw. Häuten noch anhaftenden Fette, das heißt beim Aufwalken des Leders. Es verleiht den so behandelten Ledern eine glatte Oberfläche, einen weichen und trockenen Griff, hellt bei einigen Ledersorten die Fleischseite in wünschenswerter Weise auf und läßt infolge seiner feinen Verteilung und Anschmiegungsfähigkeit die behandelnden Agentien in die geringsten Poren eindringen und nachhaltig einwirken. (Alaun, Weizenkleber usw.) Es dient ferner zum Abpudern glatter und genarbter Leder und Lederwaren, zum Einstäuben von Schuhen, Handschuhen, Treibriemen usw.

Die Absorptionsfähigkeit des Talkums für Fette verschafft ihm eine ausschlaggebende Rolle bei der Fabrikation aller Lederpräservative, die in fester, halbflüssiger und Pastenform in den Handel kommen. Es wird nämlich als ein Hauptbestandteil bei der Herstellung der Schuhwichsen, Schuhcrême, Schuhreinigungs- und Auffärbemassen (in halbflüssiger, Pastenform, Steinform) für gefärbte und weiße Schuhwaren, der Riemenschmieren usw. gebraucht sowie aller solcher Kompositionen aus Farbstoffen, Harzen, Fetten usw., bei denen eine Auflockerung der Massen, das heißt Vermehrung der Quantität und Oberfläche gewünscht wird, ohne daß die zur Anwendung gelangenden Füllmittel die anderen Ingredienzien in irgendwelcher Weise störend beeinflussen. Es läßt sich das Talkum daher mit gleichem Erfolge zum Strecken von Fettmassen ganz im allgemeinen benutzen, gleichgültig, welchem Endzweck diese Fettmassen dienen sollen oder welchen Reinheitsgrad diese Fettmassen besitzen. Es wird daher mit Erfolg zum Strecken der Pomaden bei der Enfleurage namentlich empfindlicher Riechstoffe wie Tuberrose, Jasmin usw. benutzt. Allein oder in Mischung mit fein gemahlenem, kalzinierten Kieselguhr, Weizenmehl, Reispuder oder dgl. läßt es sich zur Absorption von Essenzen in der Parfümerie gebrauchen. Als verbilligender Zusatz kann es genau wie Kieselgur oder Zinkweiß ohne Schaden bei der Fabrikation gewöhnlicher Pomaden, Schminken, Fettschminken, Pudern, Mittel zur Nagel- und Fußpflege, Kinderstreupulvern usw. verwandt werden. Es ist selbstverständlich, daß man zu diesen Zwecken nur die allerfeinsten und absolut weißen Talkumpulver benutzt, die auf dem Markt unter dem Namen „Lilientalkum" bekannt sind. Nach dem Gesagten ist es begreiflich, daß ebenso großes Interesse seitens der Fett- und Oelindustrie der Verwendung von dunklem Talkum (erbsengelb bis rotbraun und hellspinatgrün bis dunkelmalachitgrün) für die Fabrikation von Bohnermassen, Saalglätten, verschiedener Wagenfette, Stopfbüchsenpackungen, Exzenterschmieren, Kammradschmieren, Dichtungsschmieren, Kolbenstangenfetten, Zahnradglätten, Stopfbüchsenfetten, Gleitschmieren für hölzerne Maschinenteile, wie Drechslermaschinen, Webereimaschinen, Seile, Seiltrommeln usw. entgegengebracht wird. Die Anwendung des Talkums empfiehlt sich in allen diesen Fällen, weil außer der Absorptionsfähigkeit für Fette und der leichten Mischbarkeit die mit der Beimischung erzielte Quantitätsvermehrung keineswegs die ausschlaggebenden Eigenschaften der Fertigfabrikate nachteilig beeinflußt. Die Fettigkeit des Talkums erhöht die Schmierkraft der damit hergestellten Wagenfette, Schmieren usw. und befördert bei den damit fabrizierten Bohnermassen, Wichsen usw. die Schnellbildung einer glatten, glänzenden, niemals klebenden und wasserunempfindlichen Oberfläche.

Als unveränderliches Magnesiumsilikat dient es in der Fabrikation von Nähr-, Arznei- usw. Tabletten als Bindemittel. Hin und wieder läßt es sich als Konservierungsmittel leicht zersetzlicher Präparate, außerdem als Fußschweißmittel mit Borax usw. der pharmazeutischen und chemischen Industrie dienstbar machen. Endlich wird seine, wenn auch dem Kieselgur weit unterlegene absorbierende Eigenschaft in vielen Fällen nutzbringend zu verwerten sein. Erwähnt sei hier nur seine Brauchbarkeit zur Herstellung (Absorption) künstlicher Düngemittel für die Wein-, Obst- und Zimmerpflanzenkultur, zur Fabrikation von Desinfektionsmitteln und Desinfektionsstreupulvern für Klosetts, Rinnsteine, Pissoirs, Abzugskanäle usw. wie auch bei der Bereitung von Streupulvern zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen und Pflanzenkrankheiten. Man denke nur an die Bekämpfung der in manchen Gegenden massenhaft auftretenden Nacktschnecken, die Bekämpfung der San José-Schildlaus, die Bekämpfung der Weinschädlinge



mittels des in Frankreich vielfach angewandten „Fostit" (Kupfervitrioltalksteinmehl). Es empfiehlt sich zur Absorption von Brom in allen solchen Fällen, bei denen es sich um eine langsame Bromierung des Ausgangsmaterials, das heißt um möglichst gleichmäßige, dabei feinste Verteilung des Reagens in und durch die Reaktionsmasse bei größtmöglichster Oberfläche handelt, ferner zur Absorption von Karbol- und Schwefelsäure in bestimmten Fällen.

Werden Harze, Asphalte und Pech mit dickem Oel und den geeigneten Trockenmitteln zu Mischungen aus Talkum mit Gips oder Kieselgur zugesetzt und auf Filzplatten, zwischen Filzlagen oder Schichten von Pappen und Papieren heißflüssig aufgetragen bezw. aufgewalzt, so resultieren vorzügliche Isolierfilze, Isolierpappen und Isolierpapiere, die bei großer Biegsamkeit, Dauerhaftigkeit und gutem Isolationsvermögen sehr geringes Gewicht besitzen. Freilich müssen zu den genannten Bestandteilen in manchen Fällen passende Verdünnungs- und Lösemittel zugesetzt werden. Aehnliche Kompositionen sind in letzter Zeit nach amerikanischen Mitteilungen zur Herstellung künstlicher Stiefelsohlen erfolgreich benutzt worden, dagegen haben die mit solchen Kompositionen vorgenommenen Versuche zur Herstellung von Hüten ähnlich den Strohhüten bezw. steifen runden Filzhüten (Bowler Hats) keine Resultate gezeitigt; der Mißerfolg dürfte in der geringen Dehnbarkeit des Papieres zu suchen sein, die es nicht gestattet, die Kopfwölbung aus einem Stück ohne Riß- oder Faltenbildung herauszupressen.

Geringe Abänderungen der ebengenannten Rohmaterialien, dabei ein gleichzeitiger Zusatz von Leinöl, Rüböl oder dgl. mit den nötigen Trockenmitteln — seien diese Bleiglätte, Zinkweiß usw. mit oder ohne Zusatz von Talkum, oder seien es auch die moderneren Manganborate, Lineate und Resinate — führen zur Fabrikation des Linoleums, und, bei einer Zusammensetzung aus Rubinschellack, Manilakopal, Kolophonium, venet. Terpentin und Rüböl, zur Fabrikation der Linoleumzemente. Bei beiden Massen läßt sich Talkum zum mindesten den Sikkativen als Füllmittel zumischen. Im ersten Falle wird man in einigen Fällen gut geglühten Alabastergips und Schlemmkreide zweckmäßig hinzufügen. Als Füllmittel bei der Fabrikation des Kölner Leim finden wir das Talkum im Gemisch mit oder auch an Stelle von Knochenasche, Blanc fixe, Zinkweiß, Lithopone usw. als brauchbaren und billigen Ersatz.

Außer dem genugsam bekannten Verbrauch des Talkum bei der Fabrikation der Pastellstifte, Pastellfarben und feinen Chromfarben — bei denen das Mineral als Farbstoffträger der fein gemahlenen Erdfarben statt der bisher vielfach verwendeten Kreide, des Gipses, des Blanc fixe usw. dient — kann es auf Grund neuer Verfahren und zahlreicher Versuche der Oelmalerei ganz im allgemeinen in gleicher Eigenschaft dienen. Für Schiffsanstrichfarben, für Schutzanstriche umfangreicher Eisenkonstruktionen (Eisenbrücken, Eisenviadukte) und feuerfeste Anstrichfarben können starke Talkumbeimengungen zu den Grundfarben nicht genug empfohlen werden. Derart hergestellte Farben verbinden mit Lichtechtheit, die jedoch nur für die feinere Oelmalerei wichtig und ausschlaggebend wäre, intensives Eindringen und Anhaften der aufgetragenen Farbenteilchen auch auf den rauhesten Oberflächen, besitzen große Deckkraft und Elastizität und mangeln daher des lästigen Rissigwerdens und Abplatzens, das sonst bei derartigen Anstrichen oft mißliebig bemerkt wird. Sie schützen mit anderen Worten die bedeckten Flächen nachhaltiger und besser gegen die Einwirkung der Atmosphärilien, des Seewassers und schließlich auch der so schädlichen Humussäuren bei Torf- und Moorböden. Wenngleich wesentlich andere Eigenschaften als die bisher genannten den Gebrauch des Talkums bei der Fabrikation der Sulfat-Ultramarine, Ultramarine nach neuen Kombinationsverfahren, der Uralite, der Smalte, Zaffer, Streubläue, Eschel und Sumpfeschel, des Azur- und Königsblau mit ihren zahllosen Varianten empfehlen, seien diese Produkte und ihre Fabrikation als Anwendungsgebiet des Talkums doch hier unter den Farben und Farbstoffen erwähnt. Anteigen der Talkum enthaltenden Massen mit Borax, Zucker, den betreffenden Schwermetallen und Silikaten, mit event. Zusatz von Harzen oder harzähnlichen Produkten und sulfurierten Phenolen usw. liefern in jedem Falle gute Blaufarben der genannten Gattungen. Aus besonderen Gründen sei in diesem Zusammenhange auch die Benutzung des Talkums bei der Anilinfabrikation als Neuland für die Talkumverwertung genannt.

Seit langer Zeit wird Talkum in der Glasindustrie als Trübungsmittel, zur Erzeugung bernsteinähnlicher Wolkenbildungen usw., als Entfärbungsmittel für Alabasterglas, Tafelglas Preßglas und in neuerer Zeit auch für Zylinder und Buntgläser verwandt. Erwähnenswert wäre noch die Benutzung des Talkum als Glättematerial und zum Einstauben der Formen und Marbelplatten bei der Flakonglasfabrikation. Die zahlreichen, auch in der Praxis von namhaften Glastechnikern vorgenommenen Versuche lassen weiter günstige Resultate auf diesen und verwandten Gebieten erwarten. Unschwer lassen sich diesem Kapitel die Gebrauchsmöglichkeiten für Talkum bei der Porzellanfarbenfabrikation, der weichen Muffelfarben-, Pinkglasurenfabrikation, der Herstellung von Tittleporzellanen, Heräusscher Purpurporzellane, der Lüster- und Craqueléeporzellane anfügen. Sind außer den Porzellanfarben, Glasflüssen und Glasuren die durch Mischung mit Talkum resultierenden Erdfarben als Anwendungsgebiet des Talkum genannt worden, so ergeben sich als weitere Nutzgebiete folgerichtig die Emailkitte, die eigentlichen Emaillen, wenn auch in beschränkterem Maße, die Fabrikation der Muffelemailfarben usw.

Die Emailkitte (Emailkittpulver), wie sie neuerdings zur Reparatur durchgebrannter und durchlöcherter Emailgeschirre, Emailbadewannen, Blech-, Steingutwaren usw. in den Handel kommen, können ebenso zu den sogenannten plastischen Massen gezählt werden wie die Metallkitte, die Glaserkitte, die Kitte für Horn, Knochen, Schildpatt, Meerschaum, Bernstein, Steingut, Porzellan, Perlmutter, die Spachtelkitte und Treibkitte zum Ausbessern von Gärbottichen usw. Bei allen diesen Kitten leistet das Talkum als Füllmittel von großer Plastizität und Homogenität vorzügliche Dienste. Das Gebiet der Modelliermassen nach Art der vielgenannten Plastilline, das heißt von Massen, die möglichst glänzende, formbare, formhaltende, nicht fettende und nicht feuchtende Kompositionen bilden, feinen Wachsglanz zeigen und beliebig gefärbt werden können, hat im geschmeidigen Talkum ein Rohprodukt, das sich ebenbürtig den sonst dazu gebrauchten Mineralien wie Kreide, Blanc fixe, Zinkweiß usw. zugesellt.

Durch geeignete Mischungen von gepulvertem Talkum, gleichgültig welcher Farbe, mit gut geschlemmtem Kaolin unter Zusatz von Wasserglas, Borax, Schlemmkreide, Kieselkreide, event. auch Zusatz von Zinnasche, Bimsstein, Polierrot usw. usw. und Anteigen mit alauniertem Leimwasser mit oder ohne Zusatz von Kasein und darauffolgendem Körnen in verschiedene Feinheitsgrade, in manchen Fällen auch unter vorsichtigem Brennen der Mischungen, lassen sich Schleif- und Poliermittel für Bimsstein, Elfenbein, Bernstein, Meerschaum, Knochen, Marmor, Alabaster usw. fertigen. Geringe Abänderungen der Zusätze leiten zur Fabrikation des künstlichen Meerschaums unter Benutzung des Talkums als Grundsubstanz, doch werden dann Zusätze von Kartoffelfaser,



Kartoffelstärke und Weizenmehl nach vorheriger Behandlung mit Säuren, Laugen bezw. Phosphaten zweckmäßig außerdem erfolgen. An sich ist feingepulvertes Talkum bereits ein seit einiger Zeit vielfach verwandtes Poliermittel für Hülsenfrüchte (sogenannte Schälerbsen, Linsen usw.) für Reis, für Kaffeebohnen und in einzelnen Fällen auch für die jetzt eine immer größere Rolle spielende Sojabohne. Als Metallpoliermittel dürfte es sich nur in wenigen Fällen eignen. Die bisherigen Versuche an schwachgalvanischen Metallüberzügen (Galvanoplastik) lassen dieses Betätigungsfeld allerdings zu.

Für die Fabrikation von Anreibemassen bei der elektrolytischen Metallabscheidung, für die Herstellung der in neuerer Zeit wichtig gewordenen Kontaktsubstanzen zu katalytischen Reaktionen, die in nächster Zeit noch eine ganz bedeutend gesteigerte Aufnahme finden dürften, bietet das Talkum ganz außerordentliche Vorzüge. Auch hierfür stehen eigene Versuche und Erfahrungen in besonderem Maße zu Gebote. Sie erstrecken sich auf alle bisher für derartige Zwecke verwandten Metalle und kolloidale Metallösungen. Höchste Reaktionsmöglichkeit, eine außerordentliche Vergrößerung der Oberflächen und damit zusammenhängend geringster Metallverbrauch ermöglichen es auf diese Weise, selbst Metalle in größerem Maßstabe heranzuziehen, welche andernfalls zufolge ihrer Kostspieligkeit eigentlich nur auf Interesse für Ihre Anwendung im Laboratorium rechnen können.

Für die Bauindustrie sei als erstes umfangreiches Gebiet zur Verwendung des Talkums die Fabrikation poröser, leichter Kunststeine und Steinimitationen nach Art der Schwemmsteine, Dübelsteine usw. genannt. Unter den zahlreichen Ausführungsmöglichkeiten liefern zwei Arten der Methodik vorzügliche Resultate. Einmal die Herstellung leichter, poröser Sand- und Zementsteine nach Art der Schwemmsteine unter Benutzung von Talk-, Tuff- und Bimssteinpulver und darauffolgender Härtung mit hochgespanntem Wasserdampf, sodann die Fabrikation feuerfester, nichtbröckelnder, nichtplatzender Schwersteine und Steinimitationen, die sich in dünnen Schichten auch zu Auskleidungen und Ueberzügen für andere Materialien, z. B. Holz eignen. Im wesentlichen wird man bei diesen Steinen sich auf Mischungen von Kieselgur, Talk, Kaolin, Wasserglas, Kalkhydrat und Gips mit Zusätzen von alauniertem Leim, Teerprodukten, teilweise sulfurierten Oelen und Kaseinen beschränken. Das einzuschlagende Härtungsverfahren hängt so sehr von den zu wählenden Materialien ab, daß eine Angabe hier im allgemeinen nur irreführend sein müßte. Es ist nach dem Gesagten selbstverständlich, daß Steinholz, Korkestrichfußböden, gewöhnliche Estrichfußböden, Kunstmarmore, Asbestfußböden, Wandbekleidungen aller Art, Zementdachplatten, Linoleum als Füllmittel das Talkum sehr wohl und teilweise mit ganz außerordentlichem Erfolge aufnehmen können. Man wird das Material stets da als Rohstoff wählen, wo ein hochgrädiges Magnesiumsilikat mit ausgezeichneter Plastizität, Homogenität, Elastizität und Feuersicherheit wünschenswert erscheint. Daß alle diese eben genannten Produkte mit Graphit und den betreffenden Erdfarben jede gewünschte Färbung und in jeder Schattierung dauernd annehmen, bedarf wohl kaum besonderer Erwähnung. Da in der Bauindustrie außer Steinen, Mörteln, Eisen auch das Holz eine große Rolle spielt, sei hier der Vollständigkeit halber erwähnt, daß auch bei der Bearbeitung des Holzes (die Herstellung von feuerfesten Anstrichen und Auskleidungen von Holz mit Hilfe des Talkums ist bereits erwähnt worden) das Talkum eine wenn auch nicht sehr bedeutende Rolle spielt. Für Bauhölzer kommt es allerdings gar nicht in Frage, doch benutzt man bekanntlich zum Abschleifen und Nachpolieren von Holzschnitzereien seit langem das Talkum.

In der Textilindustrie hat sich das Talkum seit langem einen Platz als gern gebrauchter Bestandteil der Schlichtmittel und Appreturen erobert. Es sei hier an das Schlichten der Baumwollkettengarne erinnert, bei dem Talkum eine Rolle spielt. Es hat sich ferner in vielen Fällen vorzüglich bewährt als Zusatz zur Bläuflotte bei der Fabrikation von Futterstoffen und in der Bleicherei von Baumwoll- und Reinrohstoffen. Seine Verwendung neben Kieselgur bei der Kattun-(Kaliko-) Druckerei dürfte ebenfalls nicht nur auf die englischen Fabriken beschränkt sein. Zum Schlichten von Ketten dürfte es wohl mehr noch als bisher in Zukunft herangezogen werden, weil die mit ihm geschlichteten Ketten sich ganz besonders widerstandsfähig zeigten gegen die beim Schlichten häufig und oft stoßweise auftretenden Reibungen im Geschirr und Ried. Die wohl älteren Versuche, Talkum allein in Verbindung mit Oelen, Harzen, Glyzerin, Wachs usw. ohne Hinzufügung eines Mehls oder Klebers für die Schlichte, namentlich aber für die Appretur heranzuziehen, scheinen jetzt allgemein verlassen zu sein. Man wird diese Beimengungen ebenso wie in der Lederindustrie aus naheliegenden Gründen kaum gänzlich entbehren können. Dagegen leistet es in Verbindung mit Chinaclay, Weizenmehl, Kartoffelmehl, Reismehl, Dextrinen, Fetten, Oelen, Wachsen, Seifen usw. vorzügliche Dienste. Die Zusammensetzung der einzelnen Appretur- und Schlichtmittel kann hier nicht erörtert werden. Sie ist in vielen Fällen Fabrikgeheimnis der einzelnen Fabrikanten, in anderen Fällen richtet sie sich so sehr nach den Sonderwünschen der einzelnen Betriebe, daß eine Verallgemeinerung nicht am Platze wäre. Es ist selbstverständlich, daß diese Mittel eine andere Zusammensetzung haben müssen, sobald sie bei Leinengeweben zur Anwendung kommen (auch da sind erhebliche Abweichungen für die verschiedenen Gewebarten zu konstatieren), als wenn sie bei Kammgarnen, Baumwollstoffen oder Jute Dienste leisten sollen.

Für die Papierindustrie ist die Einführung des Talkum zum Füllen der Poren und Glätten der Oberflächen namentlich bei den Holzschliffpapieren von sehr großer Bedeutung geworden. Auf diesem Gebiete hat es sich allen anderen mineralischen Füllstoffen dank seiner Weichheit und Griffigkeit, seiner großen Deckkraft, seiner reinen Weiße und Reinheit in der Zusammensetzung weit überlegen gezeigt. Es begünstigt die Verfilzung der vegetabilischen Faser in so hohem Maße, da es sich infolge seiner Feinheit so innig an die feinste Einzelfaser anschmiegt, daß die für Schrift und Zeichnungen unzulässige Transparenz beseitigt wird und die für Farbendrucke verhängnisvolle Dehnungseigenschaft der Papiere fast vollkommen reduziert wird. Die gänzliche Abwesenheit von Verunreinigungen durch Sand, Eisen, Schwefel und Kalk machen das Talkum dem Papiertechniker weiter wertvoll, da er Faltenbildungen (Einzylindermaschinen), Durchlöcherungen, Strecken der Papierfläche, damit Ungenauigkeiten beim Druck (Lithographie und Kartendruck), endlich Beschädigung der empfindlicheren Maschinenteile durch derartige Verunreinigungen nicht zu befürchten hat.

Zum Schluß seien einige Anwendungsgebiete des Talkums kurz gestreift, die immerhin Beachtung verdienen, wenngleich der Verbrauch innerhalb derselben wesentlich geringer zur Zeit ist (zum Teil handelt es sich zunächst nur um erfolgreiche Versuche) als auf den bisher angeführten Gebieten. So kann Talkum bei der Raffination der Zucker und Syrupe im sogenannten Elutionsverfahren dem zur Melasse zuzusetzenden Kalk zur Auflockerung der Kalziumsaccharate dienen. Eine derartige Beimengung wird bei dem Waschen der Saccharate und dem sich sonst leicht schwierig gestaltenden



Trocknen derselben angenehm empfunden. Wie Versuche ergaben, kann es zur Herstellung von Wasserfiltern ähnlich den bekannten Berkefeld-Filtern mit Nutzen herangezogen werden. Ob allerdings keimfreie Schnellfiltration von Trinkwasser durch Filter aus Talkum mit Kaliumpermanganat wirklich erreicht werden, erscheint zunächst etwas zweifelhaft, solange nicht umfangreicheres Beobachtungs- und Beweismaterial dafür vorliegt. In der Gummi-Industrie, wo es bereits bei der Vulkanisation eine Rolle spielt, dient es als Füllmittel bei zahlreichen Gummiwaren (Kabel, Radreifen, Matten, Schläuche usw.) und wird neuerdings zur Verpackung der besten Sorten von Rohkautschuk empfohlen, um sie dergestalt vor der Weiteroxydation durch die Luft vor ihrer Verarbeitung zu schützen. Es erscheint recht fraglich, ob die Plantagenbesitzer den oft recht umständlichen Transport des Verpackungsmittels und besonders die infolge der Hinzufügung von Talkum notwendigerweise staubsichere und darum mühsamere Verpackung auf sich nehmen werden, lediglich um kleine Preiserhöhungen, es kann sich nach Lage der Dinge im besten Falle um ganz geringfügige Unterschiede handeln, durch eine derartige Mühewaltung zu erzielen. Dagegen kann die Verpackung von frischen Eiern und Obst mit Talkum auf vielleicht größere Aufnahme rechnen. Sie würde bei der Verpackung von Weintrauben und auch Südfrüchten statt der luftdurchlässigen Korkspäne oft ausgezeichnete Dienste leisten. Ebenso wäre die Verpackung metallischen Kaliums und Natriums an Stelle der bisherigen Methode mit Talkum, das mit einem passenden Oel leicht durchfeuchtet wurde, zu empfehlen.

Bücher-Besprechungen.

Chemische Technologie der Gespinstfasern, ihre Geschichte, Gewinnung, Verarbeitung und Veredlung von Geh. Rat Prof. Dr. **Otto N. Witt** und Dr. **Ludwig Lehmann**. Zweiter Band, zweite Lieferung. Preis geh. M. 12 — Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig. 1913.

Die vorliegende, 12 Druckbogen umfassende Lieferung behandelt u. a. das Bleichen von Wolle und Seide, die Mercerisation der Baumwolle, die verschiedenen Arten der Kunstseide, Färberei der Gespinstfasern, Technik und Apparatur. Das Heft enthält zahlreiche eingedruckte Abbildungen. — Otto N. Witt hat bereits früher eine Druckschrift über die künstlichen Seiden veröffentlicht; der diesbezügliche Teil der vorliegenden Lieferung (ca. 25 Seiten) gibt eine gedrängte Uebersicht des Gebietes. Für die Viskose-Fabriken wird übrigens auch das Kapitel über Mercerisation manch Interessantes bringen. —s.

Die deutsche Oelmüllerei. Eine Darstellung der volkswirtschaftlichen Bedeutung ihrer technischen Entwicklung. Von Dr. **Hermann Klaue**. — Verlag von Dr. Werner Klinkhardt in Leipzig. 1913. — Preis geh. M. 4.50, geb. M. 5.50.—

Unter „Oelmüllerei" versteht man den Industriezweig, welcher sich mit der Herstellung von fetten Oelen und Fetten beschäftigt. Im Jahre 1907 gab es in Deutschland 1116 Oelmühlenhauptbetriebe und 661 -Nebenbetriebe; es waren darin über 10 000 Personen tätig, das investierte Kapital betrug etwa 250 Millionen Mark, während jährlich für etwa 360 Millionen Mark Rohmaterialien verarbeitet werden. Vorliegendes, in der bekannten Sinzheimerschen Sammlung technisch-volkswirtschaftlicher Monographien erschienene Buch will die gegenseitige Beeinflußung von Technik und Wirtschaft in oder Oelindustrie klarlegen und dürfte unsern Lesern vielfache Anregung bringen.

Besonders hingewiesen sei auf den III. Abschnitt: „Die Ausbildung des entfalteten Fabrikbetriebes in der Zeit von 1870 bis zur Gegenwart" mit folgenden drei Kapiteln: 1. Die treibenden Kräfte (Technik, Rohmaterialfrage, Preisbildung im Zusammenhang mit den Absatzverhältnissen); 2. die Entwicklung an der Hand der statistischen Aufnahmen und die heutige Ausdehnung des Großbetriebs; 3. die soziale Bedeutung der großindustriellen Entwicklung.

Speziell die Linoleum-Fabrikanten, welche ja an der Leinölproduktion ein großes Interesse haben, sollten dem Klaueschen Buch, das zum Schluß auch eine Mitteilung über die Organisation der Vereinigten Niederrheinischen Leinölmühlen bringt, die verdiente Aufmerksamkeit schenken. —s.

Eis- und Kühlmaschinen. Katalog der Firma **Schlüter & Gsell** G. m. b. H. in Düsseldorf.

Die seit 1900 bestehende, seit 1907 mit der bekannten Maschinenfabrik Schüchtermann & Kremer, Dortmund, vereinigte Firma Schlüter & Gsell G. m. b. H. Düsseldorf befaßt sich seit nahezu 14 Jahren ausschließlich mit der Ausführung von Eis- und Kühlmaschinen-Anlagen und zwar für alle Verwendungszwecke. Ihr Katalog weist die verschiedenen Größen der Anlagen, angefangen von den kleinsten Nummern an, auf und es verdient hervorgehoben zu werden, daß sich in der Kundenliste der Firma unter 714 ausgeführten Anlagen nicht weniger als 253 Nachbestellungen (35%) befinden.

Die Anlagen werden nach dem Schwefeldioxydsystem ausgeführt und dienen zur Eisfabrikation, zur Raumkühlung nach eigenem neuen Verfahren sowie besonders auch zur Kühlung von Flüssigkeiten unter Anwendung der von der Firma erfundenen Berieselungskühler mit direkter Verdampfung.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

Französisches Patent Nr. 458263. Safety Celluloid Company Ltd. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseazetat. Es wird bei dem Verfahren mit Essigsäureanhydrid und Eisessig sowie einem Kondensationsmittel gearbeitet, um die Zellulose in Lösung zu bringen. Bei den bekannten Verfahren war man genötigt, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zu arbeiten, was das Verfahren teuer macht. Da ferner ziemlich viel Reaktionswärme bei dem Verfahren frei wird, können einige Teile der Reaktionsmasse überhitzt und zerstört werden, während an anderen Stellen die Reaktion unvollständig bleiben kann. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, benutzt man bei dem vorliegenden Verfahren als Kondensationsmittel ein wasserfreies oder nur geringe Mengen Wasser enthaltendes Kupfersalz, z. B. wasserfreies Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferchlorid oder ein Gemisch von Kupferazetat und -nitrat. Benutzt man diese Kondensationsmittel, so kann man das Verfahren in einem Kupfergefäß durchführen, oder in einem Gefäß, das mit Kupfer überzogen ist, weil das Kupfersalz das Kupfermetall nicht angreift. Die Reaktionswärme wird dann durch die Wärmeleitung des Kupfers schnell abgeleitet, die Reaktion verläuft gleichmäßiger und die Gefahr der Ueberhitzung ist nicht vorhanden. Man kann auch die in der Flüssigkeit zur Lösung der Zellulose nötige Menge Essigsäureanhydrid beträchtlich herabsetzen und dadurch die Herstellung des Azetats verbilligen. Das Reaktionsprodukt ist eine klare, viskose, gleichförmige Flüssigkeit. Um die Bildung einer gelatinösen Masse zu vermeiden, setzt man 80—90%ige Essigsäure zu, das Ganze wird gut gemischt und die erhaltene klare Lösung wird in Steingutgefäße übergeführt. Die Entfernung der Essigsäure geschieht durch Durchleiten eines Chlorstromes, bis das Zelluloseazetat nur noch 50—55% Essigsäure enthält. Zur Beschleunigung der Reaktion kann man auf 60° C. erhitzen. Die Masse wird dann in Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff gegeben, sie kann dann zur Herstellung von sehr biegsamen Films oder von Zelluloid dienen. Die erhaltene Masse ist sehr homogen und nimmt rasch Farbstoffe auf. Es werden z. B. 5 kg wasserfreies Kupfersulfat zu 1300 kg einer Mischung gegeben, die 30 Gewichtsprozent Essigsäureanhydrid und 70 Gewichtsprozent Eisessig enthält. Die Menge des Kupfersalzes kann 0,35—0,5% des Essigsäureanhydrid-Eisessiggemisches betragen. In dieser Flüssigkeit löst man 200 kg Zellulose. Man arbeitet in einem mit Kupfer überzogenen Eisengefäß bei 70° C. Ist die Reaktion fertig, so setzt man der viskosen Flüssigkeit 600 kg 80—90%ige Essigsäure zu, gibt in ein Steingutgefäß und leitet Chlor durch, bis das Zelluloseazetat in Essigester oder Azeton löslich geworden ist. Ist dies erreicht, so enthält die Azetylzellulose 50—55% Essigsäure. Man verfolgt das Fortschreiten der Reaktion an der fallenden Rotation im Polarimeter. Nach Durchleiten von ungefähr 4 kg Chlor gibt man langsam Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff zu und erhält eine flockige Fällung. Verwendet man andere Kupferverbindungen, so müssen die ebenfalls möglichst frei von Wasser sein. S.

Französisches Patent Nr. 15894, Zusatz zu Nr. 432 046. Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung neuer Zelluloseester und ihrer Umwandlungsprodukte. Nach dem Hauptpatent werden durch Azetylieren von Zellulose mit Eisessig und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 10—20% Schwefelsäure vom Gewicht der Zellulose Azetylzellulosen erhalten, die leicht in Alkohol-Chloroform, Alkohol-Tetrachloräthan und außerdem noch in Chloroform oder Tetrachloräthan löslich sind. Nach dem vorliegenden Verfahren sollen neue Zelluloseester erhalten werden, die in einer Reihe von Lösungsmitteln löslich sind oder in mehreren der Lösungsmittel zugleich, z. B. in Alkohol-Benzol, Alkohol-Chloroform, Alkohol-Tetrachloräthan, Chloroform allein, Essigester und Alkohol, Benzylalkohol, Benzylalkohol und Alkohol, Kampheralkohol usw. Diese Wirkung wird dadurch erreicht, daß man eine gereinigte Zellulose verwendet, deren Molekül vorher gelockert ist z. B. durch Behandlung

mit alkalischem Wasser, z. B. Soda- oder Boraxlösung, oder mit Säuren, der ein Bleichen folgen kann. Ferner geschieht die Fällung der Zelluloseester aus dem primären Azidylierungsgemisch unter Bedingungen, die ein rasches, wirksames Waschen der Ester gestatten, die Ester in weißer, beständiger Farbe liefern, die auch nach dem Trocknen bei höherer Temperatur beständig ist, und die leichte Löslichkeit der Ester gewährleisten. Die Fällung geschieht in der Weise, daß man in das primäre Azetylierungsgemisch geeignete Fällmittel einbringt, z. B. Benzol, seine Homologen und Substitutionsprodukte, weniger vorteilhaft Aether, Wasser, Benzol und Benzin usw., und zwar so, daß die Fällungsmittel in geringen Mengen nach und nach zugesetzt werden und die nach jedem Zusatz entstandene Fällung Zeit hat, sich bei längerem Rühren zu lösen. Man setzt die Fällmittel so zu, daß man mehr oder weniger klare Lösungen erhält, filtriert, nachdem die Lösung möglichst klar geworden ist, setzt dann wieder Fällmittel zu, bis die Lösung viskoser und dann gefällt wird. Hat man durch den Fällmittelzusatz die höchste Klarheit erreicht, so spritzt man die Lösung in Form von Fäden in Wasser oder Benzol. Rühren beschleunigt die Fällung. Zur Fällung von Kunstfäden dienen die in der Herstellung der Kupfer- oder Viskoseseide üblichen Verfahren. Unter trockner Zellulose versteht der Erfinder Zellulose, die bei 20—40° getrocknet ist, die Trocknung kann aber auch vollständiger sein. Um die Zelluloseester in ihrer Löslichkeit zu verändern, kann man sie mit Wasser, besonders warmem Wasser mit oder ohne Zusatz mehr oder weniger neutraler Körper behandeln. Um Zelluloseester in Lösung herzustellen, benutzt man Benzol oder andere neutrale Flüssigkeiten als Verdünnungsmittel und imprägniert die Zellulose mit dem Kondensationsmittel unter Benutzung eines Verdünnungsmittels. S.

Französisches Patent Nr. 15933, Zusatz zu Nr. 432046. Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung neuer Ester der Zellulose und ihrer Umwandlungsprodukte. Zellulose und ihr nahestehende Produkte werden mit dem Kondensationsmittel getränkt, z. B. mit Schwefelsäure, vorteilhaft in Verbindung mit einem geeigneten Verdünnungsmittel wie Essigsäure, Ameisensäure usw. Die Dauer der Imprägnierung mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Verdünnungsmittel richtet sich nach der Menge der Schwefelsäure, verwendet man z. B. 15—20% Schwefelsäure vom Gewicht der Zellulose, so soll die Imprägnierung nicht länger als 1—10 Stunden dauern. Verwendet man einen Ueberschuß an Imprägnierungsflüssigkeit, so nimmt man eine geringere Konzentration an Schwefelsäure. Die Menge des Azetylierungsmittels wie Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wird mehr oder weniger groß gewählt je nach der Natur und dem Grade der gewünschten Löslichkeit. Das Gemisch von Zellulose, Schwefelsäure und Verdünnungsmittel wird in indifferente geeignete Flüssigkeiten wie Benzol, seine Homologen, Aether usw. eingebracht und nach und nach gibt man dazu das Azetylierungsmittel, eventuell verdünnt mit indifferenten Flüssigkeiten. Oder die genannte zellulosehaltige Masse wird direkt in das homogene Gemisch von Azetylierungsmittel und indifferenten Flüssigkeiten eingebracht, und die Menge des Benzols usw. wird so gewählt, daß eine selbst teilweise Löslichkeit ausgeschlossen ist. Die Reaktion kann auch in anderer Weise durchgeführt werden, man imprägniert z. B. die Zellulose mit dem Azetylierungsmittel und gibt dann das Gemisch von Benzol, Schwefelsäure und etwas Essigsäureanhydrid zu, welches die Lösung des Kondensationsmittels in dem Benzol bewirkt. Die Reaktion wird unterbrochen, wenn herausgenommene Proben die gewünschte Löslichkeit zeigen. Die nach dem Abpressen erhaltene Flüssigkeit wird durch geeignete Destillation regeneriert und in zwei oder alle ihre Bestandteile zerlegt, das Kondensationsmittel wird in der Flüssigkeit belassen oder in geeigneter Weise entfernt, sofern es nicht von den Zelluloseestern zurückgehalten wird. Die Essigsäure oder andere Säure, die sich durch die einzelnen Operationen mehr und mehr anreichert, wird in das Azetylierungsmittel umgewandelt, oder die bei der Reaktion erhaltene Flüssigkeit wird in geeigneter Weise wieder brauchbar gemacht. Das Essigsäureanhydrid wird durch andere Azidylierungsmittel ersetzt und die Schwefelsäure durch äquivalente Mengen anderer Kondensationsmittel, die ihrer Wirkung nach der Schwefelsäure entsprechen. Die Temperaturen werden den Kondensationsmitteln angepaßt. S.

Französisches Patent Nr. 16316, Zusatz zu Nr. 432046. Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung neuer Zelluloseester und ihrer Umwandlungsprodukte. Das Verfahren der Herstellung der Zellulosefettsäureester nach dem Hauptpatent und den früheren Zusätzen wird in Suspension ausgeführt mittels Zentrifugen, wie sie zur Herstellung von Nitrozellulose verwendet werden, oder mittels rotierender Zylinder mit oder ohne Rührwerk und mit Zuführungsöffnungen, Leitungen und den sonst noch zum Betriebe notwendigen Einrichtungen. Man geht für die Herstellung der Zelluloseester und besonders der Zelluloseazetate in Lösung aus von einer Lösung, die erhalten ist mit ungefähr 250% Essigsäureanhydrid, auf das Gewicht der verwendeten Zellulose gerechnet, oder mehr oder weniger von diesem Stoffe je nach der größeren oder kleineren Menge Schwefelsäure und der Feuchtigkeit und der Menge der anderen Produkte. Man setzt den primären Azetylierungsgemischen größere Mengen Wasser zu mit oder ohne Säuren oder saure Salze, z. B. ungefähr 35—40% Wasser oder mehr, auf das Gewicht der verwendeten Zellulose berechnet. Diese Wassermenge kann vorteilhaft vergrößert werden, unter anderem durch einen etwaigen Ueberschuß an Azetylierungsmitteln, wie er sich durch größere Mengen Azetylierungsmittel ergibt. Man erhält so direkt die Löslichkeiten, z. B. in verdünntem Azeton, ohne durch die Löslichkeiten in Alkohol-Benzol, Chloroform, reinem Azeton usw. hindurchzugehen. Statt der oben angegebenen Menge Wasser setzt man nur ungefähr 30—35% Wasser zu mit oder ohne Zusatz von Säuren oder sauren Salzen oder Säurederivaten, besonders bis 5 oder 10 oder 20% Wasser, auf das Gewicht der Zellulose berechnet. Man erhält so Körper der verschiedensten Löslichkeit, Körper die in allen Lösungsmitteln oder nur in einigen löslich sind, je nachdem man die Produkte in den verschiedenen Phasen der Reaktion isoliert oder die Wassermengen abändert oder die Zusätze von Säuren usw. Die angegebenen Mengen Schwefelsäure ersetzt man durch entsprechende Mengen anderer Säuren oder Säurederivate ganz oder teilweise oder durch Mischungen. Man kann auch andere primäre Lösungen oder andere Lösungen verwenden und muß darauf achten, daß man für einen Ueberschuß an Azetylierungsmittel die zuzusetzende Wassermenge steigert. S.

Französisches Patent Nr. 16494, Zusatz zu Nr. 432046. Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung neuer Zelluloseester und ihrer Umwandlungsprodukte. Bei irgend welchen primären Zelluloseesterlösungen unterbricht man die Azetylierung, und zwar während der verschiedenen Löslichkeiten, z. B. während der Löslichkeit in reinem oder verdünntem Azeton usw., indem man die Wirkung eines eventuellen Ueberschusses an Azetylierungsmittel durch zum mindesten entsprechende Mengen Wasser und besonders Wasser im Ueberschuß unterbricht. Man ändert auch die Stufen der Löslichkeit ab, die sich nach und nach bilden, nicht nur infolge einer weiteren Reaktion, sondern auch durch die Vermittlung einer größeren oder geringeren Menge Wasser, und man unterbricht dabei bei den gewünschten Löslichkeitsgraden. An Stelle von Wasser kann man entsprechende Mengen oder einen Ueberschuß an anderen Mitteln nehmen, die die Wirkung des Azetylierungsmittels aufheben können, sei es durch Bildung von Essigsäure oder durch eine Esterifizierung oder eine Azidylierung oder sonstwie, ohne daß sie die weitere Reaktion, die Bildung der verschieden löslichen Produkte verhindern, z. B. Oxysäuren, Phenole, Alkohole usw., und man läßt die Reaktion weiter gehen. Für Kondensationsmittel, die schwächer wirken als Schwefelsäure oder geringere Mengen von Säuren, die eine Beschleunigung der Nachreaktion bewirken, kann man die angegebenen Wassermengen in gewissen Grenzen vermehren. Bei der Verwendung von Zelluloseestern, die mit geringen Mengen Kondensationsmitteln hergestellt sind, bewirkt man für eine Beschleunigung der Reaktion die Umwandlung in die verschiedenen anderen Löslichkeiten durch mehr Kondensationsmittel oder Säuren oder saure Salze, die ähnlich wirken, mit oder ohne Wasser oder man bewirkt diese Umwandlung durch den einfachen Zusatz einer geeigneten Menge Wasser. S.

Französisches Patent Nr. 455117. Verein für chemische Industrie in Mainz. Verfahren zur Herstellung von Säureestern der Zellulose. Die bekannten Fettsäureester der Zellulose lösen sich entweder nur in Chloroform oder analogen Verbindungen wie Azetylentetrachlorid, oder nur in Azeton. Es wurde gefunden, daß man zu neuen Fettsäureestern gelangen kann, die die wertvolle Eigenschaft haben, sich in Essigester zu klaren, viskosen Flüssigkeiten zu lösen. Das Verfahren zur Herstellung dieser Ester besteht darin, daß man in Chloroform oder Azeton lösliche Zelluloseester in einer wasserhaltigen Lösung in Abwesenheit aller hydrolysierend wirkenden Stoffe wie anorganische Säuren oder saure Salze auf Temperaturen von etwa 90—110° erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte und getrocknete Probe mit Essigester eine klare Lösung gibt. Für die sichere Durchführung der Reaktion ist es erforderlich, daß der Ester während der ganzen Reaktion gelöst bleibt. Für die praktische Ausführung des Verfahrens kann man von den trocknen Säureestern der Zellulose ausgehen oder direkt von den Reaktionsmassen, die bei den bekannten Azidylierungsverfahren erhalten werden. Bei der letzteren Arbeitsweise ist darauf zu achten, daß das in der Azidylierungsmasse enthaltene Kontaktmittel durch geeignete Zusätze unschädlich gemacht wird. Es werden z. B. 50 Teile in Chloroform lösliches Zelluloseazetat in 500 Teilen Essigsäure von 95% bei 100° gelöst und auf 100° erhitzt, bis eine Probe mit Essigester eine klare, viskose Lösung gibt. Das tritt nach etwa 20 Stunden ein. Bei Verwendung von 90%iger Essigsäure wird auf 105—110° erhitzt. Oder es wird eine Azetylierungsmasse, die man nach dem D. R.-P. Nr. 159524 erhält, indem man vorsichtig 800 Teile Essigsäure, 600 Teile Eisessig und 5 Teile Schwefelsäure auf 200 Teile Baumwolle einwirken läßt, mit soviel 50%iger Essigsäure versetzt, wie zur Umwandlung in Essigsäure von 90% erforderlich ist, d. h. ungefähr 285 Teilen der 50%igen Säure, ferner mit 10 Teilen wasserfreiem Natriumazetat, die erhaltene Mischung wird dann auf 105—110° erhitzt, bis eine Probe sich klar in Essigester löst. Das vorliegende Verfahren kann auch vorteilhaft dazu benutzt werden, die bekannten Zelluloseester, die in Chloroform, Azeton, Gemischen von Chloroform und Alkohol und von Azeton und Essigester löslich sind, herzustellen. Von den bisher zur Herstellung dieser Ester üblichen Verfahren unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß man bei hoher Temperatur arbeitet, während beliebiger Zeit, ohne daß man eine schädliche Einwirkung durch hydrolytische Spaltung des Zellulosemoleküls zu fürchten hätte. Das ist praktisch von großer Bedeutung. Denn bei der hohen Temperatur sind die Mischungen sehr flüssig und können leicht durch Pumpen fortbewegt, filtriert und leicht durch Wasser gefällt werden, was bei den dicken Flüssigkeiten, die die bekannten Verfahren liefern, nicht

der Fall ist. Es wird z. B. die aus 800 Teilen Essigsäureanhydrid, 600 Teilen Eisessig, 5 Teilen Schwefelsäure und 200 Teilen Baumwolle hergestellte Azetylierungsmasse mit etwa 285 Teilen Essigsäure von 50% und 10 Teilen Natriumazetat versetzt. Das Gemisch wird auf 100—110° C. erhitzt, bis eine Probe sich klar in Azeton löst. S.

Französisches Patent Nr. 455011. Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G, Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose. Bisher stellt man Nitrozellulose her durch Behandlung von Zellulose mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure. Es war bisher nicht möglich, die gelegentliche Verbrennung der Charge, des Gemisches von Nitrozellulose und Säure, zu vermeiden. Unter ungünstigen Umständen, besonders wenn die Nitrozellulose bereits von dem größten Teile der Säure befreit ist, verläuft die Verbrennung mit explosionsartiger Heftigkeit. Man hat versucht, den Uebelstand dadurch zu vermeiden, daß man die fertige Charge mit anderen Säuren wusch, jedoch ohne Erfolg. Nach der vorliegenden Erfindung vermeidet man die Verbrennung vollständig dadurch, daß man nach beendeter Nitrierung die Nitrozellulose mit gekühlter Säure wäscht, die auf die nitrierte Masse nicht mehr einwirkt. Dies Waschen geschieht vorteilhaft mit Ablaufsäure einer vorhergehenden Charge, die man in geeigneter Weise kühlt. Das Nitriergut wird dadurch auf eine Temperatur gebracht, welche eine freiwillige Zersetzung ausschließt. Das Verfahren wird in einem verschließbaren Behälter ausgeführt, der mit einem Einsatz für die zu nitrierende Zellulose und am Boden mit einer Ableitung für die Säure verbunden ist. Der Einsatz ist am Boden gelocht, die Pumpe fördert die durch die Zellulose durchgelaufene Säure wieder darauf. Ist die Nitrierung beendet, so hält man die Pumpe an, läßt abtropfen und gibt aus einer anderen Leitung die gekühlte Waschsäure zu. Ist die Nitrozellulose genügend gekühlt, so trennt man von der Säure und arbeitet in der üblichen Weise auf. S.

Französisches Patent Nr. 457633. J. E. Brandenberger. Verfahren zum Koagulieren und Regenerieren von Zellulose aus Viskoselösungen. Das Verfahren besteht darin, daß als Koagulierungsmittel Kohlensäure verwendet und die Zellulose durch Wasserdampf regeneriert wird. Die bekannten Verfahren zur Regenerierung der Zellulose bestehen in der Anwendung von Mineralsäuresalzen, am meisten Ammoniakzalzen. Man arbeitet also in wässrigen Lösungen, was das Verfahren teuer macht, besonders bei der Verwendung von Viskose zum Appretieren von Geweben oder zum Ueberziehen von Stoffen oder Papier. Die Salzlösungen werden da von den zu überziehenden Trägern in großen Mengen mitgenommen und verschwinden beim Waschen. Mit Kohlensäure dagegen arbeitet man in gasförmigem Medium und es wird nur die theoretisch nötige Menge Zelluloseexanthat verbraucht. Bereits ein Gas mit 5% Kohlensäure und weniger koaguliert eine Viskoseschicht ziemlich rasch, je größer der Gehalt an Kohlensäure ist, desto schneller verläuft die Koagulierung. Praktisch werden Feuergase mit 5—15% Kohlensäureanhydrid verwendet. Das Arbeitsverfahren gestaltet sich also wie folgt: Handelt es sich um das Spinnen von Fäden oder die Erzeugung von Bändern, so spinnt man in eine Atmosphäre gereinigter Feuergase und dämpft danach das zunächst ausgeschiedene Xanthat. Schließlich wird nach bekannten Verfahren gewaschen. Will man Papier oder Gewebe überziehen, so breitet man über den Träger die Viskose nach einem beliebigen Verfahren aus. Der Träger geht dann durch einen Strom gereinigter Feuergase, dann durch Dampf zur Regenerierung der Zellulose, schließlich wird gewaschen. Natürlich kann man statt der Feuergase jedes Gas verwenden, das genügend Kohlensäureanhydrid enthält, z. B. natürlich vorkommende Gase, Kalkofengase, Gase aus Gärräumen usw. S.

Ver. St. Amerik.-Patent 1061771. H. S. Mork in Boston. Verfahren zur Behandlung von Zelluloseestern. Das Verfahren besteht darin, daß aus höheren Zelluloseazetaten, besondess Zellulosetriazetat, in welchem die faserige Struktur der Zellulose erhalten ist, ein Teil der gebundenen Säure abgespalten wird. Diese teilweise Verseifung kann auf verschiedene Weise geschehen, durch Kalium- oder Natriumhydroxyd, Salz- oder Schwefelsäure, auch durch Natriumkarbonat oder Ammoniak. Die verseifenden Mittel werden in solcher Stärke angewendet, daß die faserige Struktur der Zellulose nicht zerstört wird. Alkalische Mittel sind vorzuziehen, da sie das Zellulosegebilde nicht weichmachen, was bei der Verwendung von Säuren eintritt. Wird z. B. faseriges Zellulosetriazetat, wie es nach dem Ver. St. Amer.-Patent Nr. 854374 hergestellt ist, mit Ammoniak vom spez. Gew, 0,9 16 Stunden bei 15—20° stehen gelassen, so findet allmähliche Verseifung statt, bestimmte Stufen lassen sich nicht unterscheiden, je nach den Bedingungen schreitet die Verseifung fort. Unter bestimmten Bedingungen verläuft die Verseifung langsam, sie kann bei Stufen festgehalten werden, die annähernd dem Mono- oder Diazetat entsprechen. Werden z. B. bei dem oben angegebenen Beispiel das Verseifungsmittel und die bei der Reaktion gebildeten Produkte entfernt, so entspricht der Gehalt des Produktes an Essigsäure dem Diazetat, das Produkt ist unlöslich in Azeton, Alkohol, Aether, Azetylentetrachlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Eisessig, aber löslich in Phenol. Wird das faserige Zellulosetriazetat 2 Stunden lang mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd gekocht, die im Liter 4 g Natriumhydroxyd enthält, so besteht das Produkt praktisch aus Zellulosemonoazetat und ist unlöslich in allen erwähnten Mitteln. Das Verfahren liefert also nicht bestimmt das Diazetat oder das Monoazetat, die Beispiele zeigen nur, daß der Essigsäuregehalt der Verseifungsprodukte etwa einem Di- oder einem Monoazetat entsprechen. Die Resultate können ebenso erreicht werden durch stärkere Lösungen, die man kürzer einwirken läßt, oder die Verseifung kann weiter geführt werden durch stärkere Chemikalien, höhere Hitze, längere Zeit oder durch Beides. Das Verfahren soll nicht zu einem bestimmten chemischen Produkt führen, sondern es soll eine teilweise Verseifung erzielt werden. Ein Vorteil des Verfahrens ist, daß, auch wenn das Ausgangsmaterial ein sehr geschmeidiges und festes Triazetat war, die Geschmeidigkeit und Festigkeit durch die teilweise Verseifung merklich steigen. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Britisches Patent Nr. 16891 vom Jahre 1912. R. O. de Kingsley Hall und H. A. Duxbury. Verbesserungen in der Herstellung eines Roßhaarersatzes. Der Roßhaarersatz wird nach der Erfindung aus pflanzlichen Fasern hergestellt. Palmblätter oder andere ausgewählte Fasern, die ein dauernd elastisches Material geben, werden gereinigt und gewaschen und durch Trocknen in bekannter Weise von aller Feuchtigkeit befreit. Danach werden sie gekrempelt und gekämmt. Um sie zu kräuseln und federnd zu machen, werden sie dann zwischen gerillten Walzen aus Messing oder ähnlichem Metall, die in Umdrehung versetzt und auf geeignete Temperatur erhitzt sind, durchgenommen. Die Fasern erhalten dadurch ein welliges Aussehen, was der Kräuselung des Roßhaares entspricht. Die eine der gerillten Walzen ruht in festen Trägern, die andere ist in vertikaler Richtung einstellbar, eine oder beide sind hohl für die Aufnahme eines Heizmittels. Nach dem Durchgehen durch die Walzen wird gekrempelt und gekämmt, von Hand oder mittels einer Kämm- oder Kardiermaschine. Das Material ist dann fertig für Polster oder andere Zwecke. Es wird dann in einem Hochdruckdampfkasten ungefähr 10 Minuten behandelt, dadurch sterilisiert, hygienisch einwandfrei und behält die federnde Elastizität besser bei. Eine Zeichnung der benutzten Vorrichtung ist der Patentschrift beigefügt. S.

Französisches Patent Nr. 458054. Manufacture Française de Textilose (Brevets Emile Claviez). Verfahren, den Xylolin- oder Textilosefäden und den aus ihnen hergestellten Produkten mehr Weichheit und ein helleres Aussehen zu geben. Zellulosepapiere von großer Haltbarkeit, besonders die, die mit Fichten- und Tannenholz hergestellt sind, haben immer dunkle Färbungen. Verwendet man solche Papiere zur Herstellung von Xylolin oder Textilose und diese dann für Garne, so zeigen die daraus hergestellten Produkte wie Säcke ein dunkles Aussehen. Die genannten Papiere enthalten immer, wie übrigens alle Papiere, eine gewisse Menge Leim, der den Fäden und Geweben eine gewisse Steifheit verleiht. In den Textilosefäden und -Geweben ist diese Steifheit noch größer, da während der Fabrikation zur Vereinigung der Papierlage mit den Fasern eine neue Menge Leim zugesetzt wird. Wird die Appretur in der üblichen Weise vorgenommen, so verhindert der Leim das Anschwellen der Fäden und der daraus hergestellten Gewebe. Um nun den Fäden und den daraus hergestellten Produkten ein helleres Aussehen zu geben und ihre Weichheit und Fülle zu vergrößern, bringt man sie nach der vorliegenden Erfindung in ein Bad ein, welches nicht nur den in dem Papier enthaltenen Leim auflöst, sondern auch die Fäden oder Gewebe zum Schwellen bringt und sie bleicht. Man stellt das Bad auf 100 m zu behandelndes Produkt aus 2 kg kalzinierter Soda her, oder 1/2 kg Bariumsulfat, 1/2 kg Marseiller Seife und 200 g kalziniertem Natriumkarbonat. Oder man benutzt 1 kg Chinaclay, 1/2 kg Marseiller Seife und 200 kg kalziniertes Natriumkarbonat. Je nach ihrer Beschaffenheit behandelt man die Produkte 1—3/4 Stunde in dem vorteilhaft erhitzten Bade. Sie werden dann gewaschen oder gespült, getrocknet und in noch etwas feuchtem Zustande kalandert, um dann ganz getrocknet zu werden. Soll das Gewebe zur Herstellung von Säcken dienen, so kann man es unmittelbar nach dem letzten Trocknen auf die gewünschte Länge zerschneiden. Das Verfahren kann auch kontinuierlich ohne Unterbrechung ausgeführt werden. Außer den oben genannten Mischungen kann man auch andere verwenden, die dem Produkt seine Härte nehmen und ihm ein helleres Aussehen verleihen, ohne die Festigkeit zu beeinträchtigen. Bei hellfarbigen Papieren kann man die Bleichmittel weglassen. S.

Französisches Patent Nr. 458055. Manufacture Française de Textilose (Brevets Emile Claviez). Verfahren und Einrichtung zum Befeuchten zu verspinnender Papierbänder oder fertiger Papiergespinste. Papierbänder, die zu Fäden gedreht sind, haben den Nachteil, daß an heißen Tagen oder in heißen Räumen die in ihnen enthaltene und für die Fadenbildung notwendige Feuchtigkeit rasch verdampft, die Papierbänder sind bereits trocken, wenn man sie in Fäden überführen will. Auch der fertige Faden trocknet rasch aus, was die Arbeit schwierig macht. Um nun das Austrocknen des Papierbandes und des fertigen Fadens zu verhindern, befeuchtet oder tränkt man nach der vorliegenden Erfindung das Blatt, welches zur Herstellung der Bänder dienen soll, oder die Bänder vor der Fadenbildung oder den fertigen Faden mit einer Flüssigkeit, die hygroskopische Salze wie Natriumsulfat, Chlormagnesium oder andere analoge Salze gelöst enthält. Es wurde auch als vorteilhaft erkannt, der Lösung noch etwas Salmiak, Soda oder Natronlauge zuzusetzen. Das hygroskopische Salz nimmt nicht nur die Feuchtigkeit aus der Luft auf, es erhält auch dem Faden das Wasser, das ihm während seiner Herstellung



einverleibt worden ist. Man kann das hygroskopische Salz auch der Papiermasse während der Herstellung des Papieres zusetzen. Es zeigte sich, daß beim Spinnen der Xylolin- oder Textilosefäden die verschiedenen Papiersorten sehr verschiedene Behandlung erfordern und daß die Verschiedenheit dieser Behandlung in erster Linie auf der verschiedenen Härte des Ausgangsmaterials und der verschiedenen Leimung des Papiers beruht, die nie ganz gleichmäßig ist selbst bei einer und derselben Lieferung. Es folgt daraus, daß, auch wenn die geschnittenen Papierstreifen in gleicher Weise befeuchtet werden, das doch nicht eine gleichmäßige Durchtränkung ergibt und daß infolge davon die Papierstreifen sich nicht ihrer ganzen Länge nach gleichmäßig drehen lassen. Es wurde daher gemäß der vorliegenden Erfindung das Papierband noch ein Mal auf der Spindel etwas vor dem Drehen befeuchtet. Die Befeuchtung richtet sich nach der Härte des Papiers. Man kann unter Umständen auch trocknes Papier auf die Spindel bringen und das Befeuchten etwas vor der Drehung vornehmen. Die zur Ausführung des Verfahrens dienende Vorrichtung wird mit der Spindel verbunden, sie gestattet die Zuführung des Wassers durch einen Kanal auf die Papierbänder etwas vor ihrer Drehung. Nach der einen Ausführungsform, die in der Patentschrift gezeichnet ist, wird das Wasser durch den hohlen Schaft der Spindel von unten her zugeleitet. unter Umständen unter Druck, nach der anderen Ausführungsform tropft das Wasser von oben her in eine Rinne und gelangt an geeigneter Stelle auf die Papierbahn. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. Nr. 265923 vom 29. II. 1912. The Bourne Rubber Company Limited in London. Verfahren zur Herstellung formbarer Massen aus geschmolzenen Kautschukabfällen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Kautschukabfällen aller Art. Bei der Durchführung der Erfindung kann sowohl Rohkautschuk als auch vulkanisierter Kautschuk, wie Weichgummi, Ebonit usw., hauptsächlich in Form von Abfällen zur Anwendung kommen. Die Neuheit des vorliegenden Verfahrens besteht im wesentlichen darin, daß man die Kautschukabfälle unter Umrühren auf Temperaturen von annähernd 300° erhitzt, nach dem Abkühlen Schwefel zumischt und sodann weiter auf höhere Temperaturen erhitzt, bis die Masse ihre klebrigen Eigenschaften verloren und die Form harter Körner angenommen hat. Ein weiteres neues Merkmal wird ferner darin erblickt, daß die weiche plastische Masse mit Rohgummi und gegebenenfalls Füllmitteln, wie Asbest usw., verwalzt und in der üblichen Weise geformt und vulkanisiert wird. Zur Ausübung des Verfahrens wird das Gummimaterial unter Umrühren in einer geeigneten Heiz- und Mischmaschine bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher der Gummi schmilzt. Das auf diese Weise erhitzte Material bildet eine klebrige plastische Masse, die man dann abkühlen läßt und mit Schwefel vermischt. Alsdann kann das Gemenge nach einem der nachstehend angegebenen Verfahren weiter behandelt werden: Wird alter abgenutzter Gummi verwendet, wie z. B. alte Radreifen oder alte vulkanisierte Gummiware, so wird diese, gleichwie ob er irgendwelche fremden Stoffe, wie z. B. Segeltuch oder Schmutz, enthält, bis zu dem erforderlichen Grad zerkleinert, und zwar kann dieses durch Zerschneiden oder Zerreißen oder auch Zermahlen geschehen. Die Masse wird dann unter beständigem Umrühren in irgend einer geeigneten Weise auf eine genügend hohe Temperatur gebracht und bei dieser Temperatur gehalten unter ständigem Umrühren, bis der Gummi geschmolzen ist. Als geeignete Temperatur wurde 300° C. gefunden, doch bleibt das Verfahren auf diese Temperatur nicht beschränkt. Das Erhitzen findet zweckmäßigerweise statt, während das Material in einer Mischmaschine umgerührt wird, bis die ganze Masse homogen ist. Als Mischmaschine kann z. B. die bekannte Werner-Pfleiderer-Maschine verwendet werden. Mit dem abgenutzten Gummi können vor, während oder nach dem Erhitzen des alten Gummis auf den Schmelzpunkt beliebige Substanzen vermischt werden, die als Füll- oder Verstärkungsmaterial oder zu einem anderen Zweck dienen. Wenn es sich z. B. darum handelt, ein hartes Produkt zu erzielen, kann dem Altgummi vor oder nach dem Schmelzen Asbest in fein zerteiltem Zustande allein oder in Mischung mit Rohkautschuk oder anderen Substanzen zugesetzt werden. Es wurde gefunden, daß das Hinzufügen von Neugummi zu dem abgenutzten Gummi für verschiedene Zwecke vorteilhaft ist. Wenn der Altgummi, wie vorhin beschrieben, unter Hinzufügen oder Weglassen von Asbest oder irgendeinem anderen Material unter ständiger Umrührung geschmolzen worden ist, so ist das so gebildete Produkt, besonders wenn es sich um abgenutzten, vulkanisierten Gummi handelt, lösbar in Benzol und anderen Lösemitteln für Gummi. K.

D. R.-P. Nr. 265220 vom 10. I. 1911. Karl Scherrer in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auf ein Verfahren zur Herstellung formbarer, fester oder elastischer Massen unter Verwendung von gemahlenen Naphtholrückständen (Naphtholpech) als Ausgangsmaterial, dem je nachdem ob das Endprodukt steinartige, holzartige, gummiartige oder sonstige Eigenschaften besitzt, oder spezifisch leichter oder schwerer sein soll, geeignete Füllstoffe zugesetzt werden. Die gemahlenen Naphtholrückstände, sogenanntes Naphtholpech, können nach Zusatz von einem kleinen Teil vegetabilischer Oele erwärmt und gepreßt, erforderlichenfalls auch vulkanisiert werden. Soll das Fertigprodukt eine steinartige Masse bilden, dann wird man als Füllmaterial geeignete mineralische Stoffe verwenden. Will man ein holzartiges Produkt erzeugen, so benutzt man als Füllstoffe Holzmehl, Leder, Kork o. dgl. Abfälle. Gedenkt man eine hartgummiartige Masse herzustellen, so setzt man dem sogenannten Naphtholpech gemahlene Hartgummiabfälle, Graphit oder Balata zu. Je nach dem benutzten Füllstoff erhält man dann ein elastisches oder ein hartes Produkt, das sich in der verschiedensten Weise bearbeiten läßt. Soll das Material elektrischen Zwecken dienen, so sind die Naphtholrückstände (Naphtholpech) durch längeres Kochen in Wasser auszulaugen, um wasserlösliche Salze zu entfernen. Die nach dem beschriebenen Verfahren gewonnenen Produkte sind denjenigen nach den bekannten Verfahren gewonnenen weit überlegen, Zunächst bezüglich des Preises, denn die Naphtholrückstände stellen ein wertloses Abfallprodukt der chemischen Großindustrie dar. Dann auch bezüglich der Isolierfähigkeit, der Bearbeitungsmöglichkeit und Festigkeit. Das nach dem neuen Verfahren gewonnene Produkt greift die Werkzeuge nicht an und widersteht hohen Temperaturen, ohne irgendwelche Veränderungen zu zeigen. Es ist nahezu unentflammbar und absolut säurebeständig. K.

D. R.-P. Nr. 265054 vom 8. XI. 12. Janny Goepper und Dr. Ing. Otto Geiger in Obertürkheim, Württ. Verfahren zur Darstellung zäher, fadenziehender, klebriger Massen, insbesondere für die Asphaltindustrie. Fichtenharz, Abfallpech oder ähnliche harzartige Produkte werden mit hygroskopischen Stoffen, die keine Säuren sind, wie Kalziumchlorid, wasserfreies Eisensulfat, Zinkchlorid, Phosphorpentoxyd, Schwefeltrioxyd, Magnesiumchlorid erhitzt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Kunstschappe. Nachdem die bestehenden Patentstreitigkeiten zwischen dem Erfinder der Kunstschappe, Herrn Paul Girard-Lyon und dem Viskose-Konsortium beigelegt worden sind, hat sich nunmehr in Paris unter der Firma Société Franco-Suisse des Textiles Chimiques eine Gesellschaft zur Ausbeutung dieses Verfahrens gebildet.

Linoleum in der Türkei. Die Einfuhr an Linoleum und Floor-Cloth (Bodenbelag), das hier sehr stark verwendet wird, beläuft sich im Berichtsjahre auf ca. 7000 £. Die Ware kommt ausschließlich aus England. Für Linoleum stellten sich die Preise je nach der Qualität von 1 sh. bis 1 sh. 6 d, für Floor-Cloth von 16 d bis 3 sh. pro Quadratyard. Konditionen: cif Salonich mit 10 Prozent Rabatt, Zahlung sechs Monate de dato Faktura.

Apyroid, Chem. Produkten G. m. b. H. in Berlin. — Gegenstand des Unternehmens ist die Fabrikation und der Vertrieb von Azetylzellulose und unentflammbaren zelluloidähnlichen Massen. Das Stammkapital beträgt Mk. 20,000..

Monopolisierung des Verkaufs von Nitrozellulose in Oesterreich. Die Prager Handels- und Gewerbekammer unterbreitete dem österr. Handelsministerium folgende Auseinandersetzung:

Eine Prager Firma, die größte der Lackfabriken, bezieht bereits seit längerer Zeit Kollodium aus dem Auslande und die nötige Bewilligung des k. und k. Kriegsministeriums wurde derselben bisher ohne Anstand gegeben. Auch heuer hat diese Firma um diese Bewilligung angesucht, welche sie zwar auch erhielt, aber mit dem ausdrücklichen Beisatze, daß diese Bewilligung nur deshalb erteilt wird, weil die Ware schon früher bestellt wurde, für die künftigen Fälle wurde die Firma auf den Zirkularerlaß des k. und k. Kriegsministeriums aufmerksam gemacht, welcher lautet:

„Das Kriegsministerium als die Verwaltung des Pulvermonopols errichtete für den Bezug von Nitrozellulose, welche für Industrie und Heilzwecke verwendet wird, ein eigenes Magazin, welches der Firma E. Heuer, chemische Fabrik in Aussig, übertragen wurde. Die Gattungen, welche wegen geringen Verbrauchs vorläufig im Inlande noch nicht in eigener Regie erzeugt werden, sondern durch Einfuhr aus dem Auslande gedeckt werden, kann man bei der obgenannten Firma auch in den üblichen Stoffen gelöst erhalten. Die Nitrozellulose zu den genannten Zwecken kann man künftighin von der erwähnten Firma beziehen, ohne daß man sie vom Auslande auf Grund einer besonderen Bewilligung der Monopolverwaltung kaufen muß, und den Abnehmern wird freigestellt, Nitrozellulose welch immer Marke und Ursprungs zu verlangen. Solange nicht genügende Erfahrungen über den Absatz der einzelnen Gattungen, Marken und Herkunft erlangt werden können, empfiehlt es sich, die Bestellungen rechtzeitig zu machen, damit sich die Niederlage rechtzeitig versorgen kann. Es ist aber unbedingt notwendig, die Gattung anzugeben, welche gefordert wird (Marke und Ursprung) oder die Art der Lösung. Damit der Bezug möglichst leicht und billig sei, werden die gewöhnlichen ausländischen Gattungen für das ärarische Magazin in größeren Mengen eingeführt werden und den Geschäftsleuten usw. gemäß ihres Bedürfnisses verkauft werden. Hierdurch werden die mit Kosten verbundenen Gesuche um Bewilligung der Einfuhr in jedem einzelnen Falle aufhören, sowohl die Verzögerungen beim direkten Bezug aus dem Auslande und die manchmal unbedingt notwendigen größeren Zeitverluste entfallen. Auch ist eine billigere Deckung der Erfordernisse gesichert."



Aus dem Inhalt dieses Erlasses ist zu ersehen, daß das k. und k. Kriegsministerium den Bezug von Kollodium bis zu einem gewissen Maße in den Händen der genannten Firma monopolisiert hat. Diese Maßnahme soll offenbar einem doppelten Zweck dienen: Einerseits, daß das k. und k. Kriegsministerium eine Uebersicht über den Bezug dieser Ware habe, andererseits, wie im Erlaß selbst angeführt wird, daß den hiesigen Fabriken der Bezug des Kollodiums erleichtert werde, weil es nicht nötig sein wird, sich jedesmal die Zustimmung des k. und k. Kriegsministeriums zu verschaffen. Aber man muß sofort im vorhinein bemerken, daß diese Maßnahme in beiden Richtungen ihre Aufgabe nicht erreicht, sondern daß sie im Gegenteil anstatt der erwarteten Vorteile nur Schaden bringen wird. Die anfangs genannte Firma sagt darüber folgendes: „Eine schnellere Beschaffung wird hierdurch nicht erzielt, weil das Magazin die Ware im Ausland bestellen muß, wodurch keine Beschleunigung, sonderd nur eine Verzögerung eintreten wird. Die statistischen Arbeiten des k. und k. Kriegsministeriums werden hierdurch nicht an Richtigkeit gewinnen. Gemäß der bisherigen Gepflogenheit, wo die Einfuhr unbedingt an eine Bewilligung des k. und k. Kriegsministeriums gebunden war, wußte dasselbe genau, welche Mengen, in welchem Lösungsverhältnisse und von welcher ausländischen Firma eingeführtwurden; jetzt aber wird es nicht mehr so sein, wenn das Magazin selbst die Nitrozellulose erzeugen wird. Von einer Verbilligung kann überhaupt keine Rede sein, weil die ausländischen Firmen dem Magazin keine niedrigeren Preise aufrechnen werden, wogegen das Magazin sich seine Mühewaltung aufrechnen wird, es werden daher die Preise nicht billiger, sondern teurer sein. Durch diesen Erlaß ist die ganze Industrie dem Magazin auf Gnade und Ungnade ausgeliefert und muß sich jedem Preis unterwerfen. Außerdem wird der Industrie ein weiterer großer Schaden dadurch entstehen, daß die mit dem Magazin betraute Firma auch selbst Nitrozellulose erzeugt und man annehmen kann, daß sie hauptsächlich ihr Erzeugnis zu verkaufen trachten wird.

Da wir durch den Erlaß gezwungen sind, aus dem Magazin zu kaufen, so sind wir nicht in der Lage, Qualitäten zu beziehen, welche uns am besten entsprechen, wodurch wir die Möglichkeit verlieren, durch die Qualität der ausländischen Konkurrenz zu begegnen. Wir bemerken, daß die Nitrozellulose hauptsächlich zur Erzeugung des Zaponlacks verwendet wird und daß diese Qualität bis heute wenigstens zur Hälfte aus dem Ausland bezogen wird. Wir haben einen Konkurrenzkampf unternommen und es gelang uns, wenigstens einen Teil der ausländischen Konkurrenz zu schlagen; wenn jedoch die Verordnung des k. und k. Kriegsministeriums Geltung erlangen wird, so werden unsere Bemühungen in dieser Richtung fruchtlos sein."

Hierzu muß man bemerken, daß die Firma ein Originalschreiben einer ausländischen Firma vorgelegt hat, in welchem die ausländische Firma sagt, daß sie aus dem neuen Magazin das Kollodium nicht billiger abgeben kann und daß die Kosten dieser neuen Maßnahme die einheimischen österreichischen Industriellen tragen werden. Weiter wird bemerkt, daß diese Maßnahme insbesondere von denjenigen deutschen Industriellen begrüßt werden wird, welche nach Oesterreich Lack und Firnisse einführen. Diese Anschauung der ausländischen Firma braucht gewiß keine weitere Erläuterung.

Aber aus anderen Gründen, nämlich aus Gründen des Geschäftsgeheimnisses, können die hiesigen Firmen das Magazin der Firma Heuer nicht benutzen. In dieser Hinsicht führt eine andere Prager Firma folgendes an:

„Wir können die Nitrozellulose von der Firma Heuer in Aussig wegen Konkurrenzrücksichten nicht beziehen, weil die von uns verwendete Lösung der Nitrozellulose bestimmter Qualitäten in Amylazetat unser Fabrikgeheimnis ist, welches wir nicht preisgeben wollen, und wir sind daher genötigt, das k. und k. Kriegsministerium um die Erlaubnis zu ersuchen, welche uns schon einmal im Jahre 1911 gegeben wurde."

Aus den angeführten Belegen geht klar hervor, daß diese Verfügung des k. und k. Kriegsministeriums, den Bezug des Kollodiums in den Händen einer einzigen Firma zu monopolisieren, abgesehen von der grundsätzlichen Unzulässigkeit, in ihren Konsequenzen für die hiesige Industrie geradezu schädlich ist.

Es würde gewiß nicht der geringste Einwand dagegen bestehen, wenn das k. und k. Kriegsministerium bei der Firma Heuer ein Magazin errichten würde, in welchem ein jeder Kollodium kaufen könnte, der es für passend finden würde, so daß hierdurch der freie Bezug aus dem Auslande nicht gehindert wäre. Aber auch hier entsteht die Frage, warum ein solches Magazin bei einer privaten, verhältnismäßig nicht großen Firma und gerade in Aussig errichtet wurde, welche Stadt sich durch ihre Lage zu einem solchen zentralen Verkaufspunkt gewiß weniger eignet. Ein ausschließliches Monopol der Firma Heuer auf diese Weise zu errichten, ist nicht nur grundsätzlich unzulässig, sondern für unsere Industrie geradezu schädlich und selbst aus amtlichen Rücksichten, mögen die Gründe für diese Maßnahme welche immer sein, ganz unbegründet.

Die Handels- und Gewerbekammer in Prag ersuchte daher das k. k. Handelsministerium, dasselbe möge beim k. und k. Kriegsministerium anfragen, warum eigentlich die erwähnte Maßregel getroffen wurde, warum die private Firma Heuer unweit der nördlichen Grenze der Monarchie gewählt wurde und warum das Kriegsministerium in seinen Erledigungen bis jetzt zwar einen indirekten, aber energischen Einfluß ausübt, daß die Konsumenten ihren Bedarf bei dieser Firma decken. Die Kammer ersuchte weiter, daß das k. k. Handelsministerium im Interesse unserer Industrie, welche durch diese Maßnahme empfindlich getroffen ist, mit allen Mitteln einschreite, daß die Einführung eines solchen Monopols nicht zur Tat werde, eventuell, daß sie widerrufen werde. Badermann.

Zelluloidfabrikation in Japan. In Japan bestehen bis jetzt zwei Zelluloidfabriken; es sind dies die Aboshi- und die Sakai-Zelluloidgesellschaft. Diese haben nun ihre Versuche hinter sich und bieten ihre Produkte zum erstenmal dem Markte an. Vorläufig wird diese Ware nur in Japan selbst und in China verkauft; von Amerika sind aber bereits Aufträge eingelaufen. Die Aboshifabrik fabriziert jetzt etwa 2500 bis 3000 engl. Pfund täglich, die Sakaifabrik zwischen 1000 bis 1200 engl. Pfund. Beide Gesellschaften sind aber in der Lage, ihre Produktion beträchtlich zu vermehren. Der Import von Zelluloid nach Japan betrug bislang etwa 500.000 engl. Pfund jährlich. Die Gesellschaften hoffen, soviel produzieren zu können, daß der gesamte Import in naher Zukunft gänzlich aufhören soll. Die Aboshi Co. stellt etwa 70 Varietäten ihrer Zelluloidfabrikate her, wovon zwei Drittel im Lande selbst abgesetzt werden. In China wächst der Bedarf in diesen Artikeln seit dem Ausbruche der Revolution infolge des Wechsels der Kleidung ständig, desgleichen auch in Japan als billiger Ersatz für Schildpatt. (Handelsmuseum.)

Technische Notizen.

Ueber nicht brennende Ballon- und Aeroplanstoffe. In der Sitzung des Märkischen Bezirksvereins des Vereins Deutscher Chemiker am 21. Oktober machte Dr. A. Eichengrün — im Anschluß an einen Vortrag des Königl. Baurats Wendt über das chemische Feuerlöschwesen — Mitteilung über seine soeben beendeten Versuche zur Herstellung nicht brennender Stoffe und Gewebe. Er führte ungefähr folgendes aus:

Der Vortragende hat bereits darauf hingewiesen, daß die modernen chemischen Feuerlöschmittel in einem gewissen Verhältnis zur Größe des Brandes stehen müssen, da eine geringe Menge der Löschpulver oder Löschflüßigkeiten naturgemäß nicht ausreichen kann, um einen größeren Brandherd zu bekämpfen. Es gibt aber auch Fälle, bei welchen diese Löschmethoden unter allen Umständen versagen müssen, nämlich einerseits, wenn der Brand gemäß der Natur der brennenden Körper sich sehr intensiv und schnell fortpflanzt und andererseits, wenn sehr große Flächen in kurzer Zeit in Brand geraten. Dies ist besonders der Fall bei Bränden von Textilstoffen und gibt mir speziell eine heute in den Tageszeitungen berichtete Brandkatastrophe Anlaß, auf diesen Punkt etwas näher einzugehen, da ich zufällig auf Grund vor kurzem beendeter Versuche in der Lage bin, den Weg zur Beseitigung oder Verminderung dieser Gefahrenquellen angeben zu können.

Der „Berliner Lokalanzeiger" schreibt über diesen Brand, bei welchen viele Personen in Lebensgefahr gerieten und zum Teil nur mit Hilfe von Sprungtüchern gerettet werden konnten, wörtlich folgendes: „In dem Lagerraum befanden sich in Kartons Films und ein großer Vorrat an Dauerwäsche, die aus Zelluloid und Leinwand angefertigt wird. Mehrere Kartons standen nahe dem Ofen. Eine starke Detonation wurde vernehmbar; Fensterscheiben barsten, Türen wurden zertrümmert. Gleichzeitig entwickelten sich durch das brennende Zelluloid giftige Gase, die bald das ganze Gebäude erfüllten. Eine Panik unter den Bewohnern des Hauses brach aus, die noch wuchs, als das vordere Treppenhaus in wenigen Minuten raucherfüllt schien."

Aus dieser Schilderung ist ohne weiteres ersichtlich, daß ein derartiger Brand von Zelluloidwäsche — der im übrigen anscheinend durch die strahlende Wärme des Ofens hervorgerufen worden ist, — weder durch Wasser noch durch die chemischen Feuerlöschmittel hätte gelöscht werden können, sondern daß hier nur ein anderer Weg, nämlich die Unbrennbarmachung der Wäsche selbst zum Ziele führen konnte. Nun ist die feuerfeste Imprägnierung von Geweben ein im Prinzip längst gelöstes Problem, da durch eine ganze Anzahl von Salzen und Salzgemischen die Brennbarkeit der mit denselben behandelten Stoffe außerordentlich herabgesetzt und zum Teil ganz aufgehoben wird. Wie aus einem Vortrage, den William Perkin im vorigen Jahre auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie gehalten hat, hervorgeht, haben sich speziell Chlorzink, Alaun, Ammoniumsulfat, wolframsaueres Natron und andere anorganische Salze als Imprägnierungsmittel bewährt. Diesen mineralischen Imprägniermitteln haftet jedoch der Uebelstand an, daß sie einerseits wasserlöslich für Gegenstände, welche mit Wasser in Berührung kommen können, also unbrauchbar sind, und andererseits aus den trocken aufbewahrten Stoffen, beispielsweise aus den Theaterkulissen allmählich wieder herausstäuben, so daß deren Feuerbeständigkeit mit der Zeit erheblich abnimmt. Diesen Fehler hat Perkin dadurch beseitigt, daß er feuerbeständige Fällungen auf der Faser erzeugte, speziell Zinnoxyd auf derselben niederschlug. Bei diesem Verfahren handelt es sich jedoch lediglich um einfache Gewebe, die tatsächlich nach diesen Methoden unbrennbar gemacht werden können. Die Methoden versagen aber sofort, sobald die Gewebe in irgendwelcher Weise mit wasserdichten Ueberzügen oder Imprägnierungen von organischen Substanzen versehen



werden, also beispielsweise mit Leinölfirnis, mit Gummi und vor allem mit Zelluloid wie dies der Fall ist bei der obengenannten Zelluloidwäsche und vor allem bei den für Luftschiffahrtszwecke benutzten Geweben, für Ballonstoffe und Aeroplanstoffe. Denn hier reicht einerseits die Wirkung der Imprägniersalze nicht aus, um auch die Leichtbrennbarkeit der organischen Imprägniermittel aufzuheben und andererseits wird durch die meisten Mineralsalze, selbst durch anscheinend vollkommen indifferente wie beispielsweise Natriumphosphat, die Gewebefaser innerhalb weniger Wochen derartig geschwächt, daß eine Verwendung zu aeronautischen Zwecken vollkommmen unmöglich ist.

Es lag nun nahe, die Lösungen des nichtbrennbaren Zelluloids, des „Cellons" zur Herstellung von Imprägnierungen und Ueberzügen zu benutzen, um die damit behandelten Stoffe schwer brennbar zu machen und hat ja in der Tat das Cellon gerade in der Aeronautik Bedeutung erlangt, die teils auf seine Schwerbrennbarkeit zurückzuführen ist (sind doch sogar überraschender Weise, wie die Tageszeitungen berichten, bei der tief bedauerlichen Zeppelin-Katastrophe die Cellonscheiben intakt geblieben, während die Ballonhüllen vollständig verbrannt sind), teils auf besondere Eigenschaften. Diese bestehen darin, daß es infolge der hohen Viskosität der Cellonlösungen möglich ist, in einem einzigen Strich die Tragflächen der Aeroplane mit einer gleichmäßigen, emaillartigen, glatten, alle Poren des Stoffes verschließenden Cellonschicht zu überziehen, welche nicht nur wasserfest, sondern im Gegensatz zu den Gummistoffen auch vollständig benzinfest und ölfest ist und infolgedessen von dem verspritzenden Oel der Motoren und Propeller sowie vom Benzin nicht angegriffen oder erweicht wird. Vor allem aber wird durch diese Lackierung eine Glätte der Oberfläche erzeugt, welche den Luftwiderstand in hohem Maße verringert und infolgedessen auf die Fluggeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluß besitzt. Die Cellonlösungen haben infolgedessen unter dem Namen „Cellon-Emaillit" ziemliche Bedeutung erlangt, stellten aber in der bisherigen Form noch nicht das Ideal dar, denn die cellonierten Stoffe waren noch nicht so unbrennbar wie das Cellon selbst.

Diese Tatsache ist überraschend, es war wohl als selbstverständlich anzunehmen, daß, wenn man einen an sich wenig brennenden Baumwoll- oder Leinenstoff mit dem die Flamme überhaupt nicht annehmenden „Cellon" behandelt, der Stoff hierdurch unbrennbar werden würde, oder im ungünstigsten Falle eine mäßige Brennbarkeit des cellonierten Stoffes auftreten könnte. Tatsächlich brennt aber ein cellonierter Stoff ebenso stark wie der nicht cellonierte und nicht viel schwächer wie ein Gummistoff oder ein geölter Stoff. Ja noch mehr, wenn man eine nicht brennende Cellonfolie mit einem wenig brennenden Baumwollstoff hinterlegt, so kann man die Cellonfolie anzünden und dieselbe brennt mit leuchtender und rußender Flamme gerade, als bestände sie aus einem brennenden Material. Selbst wenn man statt des plastischen Cellons eine Lösung reiner Azetylzellulose anwendet (was praktisch unzulässig ist, da die Azetatschichten nach der völligen Verdunstung der Lösungsmittel, die allerdings erst nach einigen Monaten eintritt, häufig spröde werden, und hierdurch ein Zerreißen der Aeroplanflächen eintreten kann), wird eine gewisse Brennbarkeit des so behandelten Baumwollstoffes hervorgerufen. Man kann dieselbe einigermaßen aufheben, wenn man die Stoffe vorher mit den genannten Mineralsalzen imprägniert, doch ist dies gerade für Flugzwecke unangebracht, da die Salze durch den Regen oder schon bei der Reinigung der Apparate wieder ausgelaugt würden und weil durch diese Salzimprägnierung die Zerreißfestigkeit der Tragflächen mit der Zeit außerordentlich stark abnimmt. Abgesehen davon genügt dagegen auch eine solche Vorimprägnierung absolut nicht, wenn man, wie dies zur Erzielung einer zähen, die Festigkeit der Tragflächen erhöhenden Emailleschicht notwendig ist, für Aeroplane plastische Azetatschichten (Cellon) anwendet oder für Ballonzwecke, weiche, gummiartige Cellonüberzüge. Diese biegsamen Cellonstoffe brennen, selbst wenn das Gewebe imprägniert ist, ebenso wie Gummistoffe, die sie allerdings durch ihre außerordentlich hohe Wasserstoffdichtigkeit und ihre geringe elektrische Erregbarkeit übertreffen.

Die Erscheinung, daß nicht oder kaum brennende Gewebe durch die Imprägnierung oder Lackierung mit dem nicht brennenden Cellon brennbar werden, ist nicht nur überraschend — sie dürfte wohl auf eine Art Dochtwirkung zurückzuführen sein — sondern auch höchst unwillkommen, denn sie nimmt der Cellonierung von Stoffen den Hauptvorzug, den der Unbrennbarkeit. Es hat sehr umfangreicher Versuche bedurft, um den Fehler zu beheben und eine Cellonart auszuarbeiten, welche die Stoffe tatsächlich unbrennbar macht, doch ist dies seit kurzer Zeit gelungen. Man ist jetzt in der Lage, nicht nur abwaschbare Cellonwäsche in der Art der das Brandunglück verursacht habenden Zelluloidwäsche darzustellen, welche man in die Flamme hineinhalten kann, ohne daß eine andere Wirkung als eine Schwärzung eintritt, sondern auch einen vollkommen unentflammbaren Cellon-Ballonstoff und Cellon-Aeroplanstoff. Durch den neuen feuerfesten Cellonlack werden die Tragflächen der Aeroplane nicht nur gespannt wie ein Trommelfell, sondern sie werden vor allem derartig feuerfest, daß man sie mit Benzin übergießen und das Benzin entzünden kann, ohne daß die Aeroplantragfläche, abgesehen von stellenweiser Aufblähung und Verkohlung der Cellonschicht irgendwie beeinflußt wird. Hierdurch dürfte eine der vielen Gefahrenquellen, die die Eroberung der Luft geschaffen hat, beseitigt werden, d. h. vollkommenes Verbrennen von Flugzeugen durch Uebergreifen eines Benzinbrandes auf die Tragflächen vermieden werden können. Ob es möglich sein wird, mit feuerfest cellonierten und infolgedessen elektrisch wenig erregbaren Außenhüllen die Sicherheit des Lenkballons zu erhöhen, kann ohne eingehende Versuche nicht beurteilt werden. Vorkommnisse aber, wie diejenigen vom 9. Oktober, an welchem Tage gleichzeitig zwei Aeroplane, derjenige des Oberleutnants von Linsingen und derjenige des Piloten Stiploschek durch Benzinexplosion vollständig verbrannt sind, dürften aber durch das neue Cellonierungsverfahren mit ziemlicher Sicherheit ebenso vermieden werden können, wie eine Wiederholung der gestrigen Brandkatastrophe durch die Entzündung der Zelluloid-Dauerwäsche.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12 o. S. 36 018. Vorrichtung zur Herstellung von Alkalizellulose. — La Soie Artificielle, Société Anonyme Française, Paris. — 1. IV. 12.

22 g. P. 31 300. Verfahren zur Reinigung bezw. Auffrischung von Gegenständen aus Zelluloid, Azetylzellulosemassen u. dgl. — Adolf Püschel, Leitmeritz — 3. VII. 13. — (Oesterreich 20. I. 13.)

39 a. G. 36 392. Vorrichtung zur Herstellung von Gummigegenständen, insbesondere Vollgummireifen aus verschiedenartigem Gummipulver. — Thomas Gare, Edgbaston b. Birmingham. — 28. III. 12.

81 c. L. 30 458. Einrichtung zum Einfüllen, Lagern und Abzapfen feuergefährlicher Flüssigkeiten unter Verwendung einer schwereren, neutralen Flüssigkeit. — Hermann Lange, Berlin und Karl Ruppel, Charlottenburg. — 20. VI. 10.

39 b. B. 69 362. Verfahren zur Verbesserung von synthetischen kautschukartigen Produkten. — Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 1. XI. 12.

22 g. B. 72 173. Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse für Deckmaterialien, wie Dachpappe, Jute, Gewebe usw. — Friedrich Binder, Wien. — 5. VI. 13.

22 h. D. 29 439. Verfahren zur Darstellung von Lösungen (Lacken) und Gebilden irgend welcher Art (Films und allerlei Gebrauchsgegenständen) aus Zelluloseestern. — Dr. Henry Dreyfus, Basel, Schweiz. — 25. VIII. 13.

39 b. E. 18 775. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. — Dr. Hans von Euler, Stockholm. — 8. I. 13.

Erteilungen:

22 h. 267 557. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseformiatlösungen; Zus. z. Pat. 266 600. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 26. II. 13.

29 a. 267 509. Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel (Alkohol und Aether) durch Abkühlung der mit den Dämpfen erfüllten Luft für Maschinen zum Spinnen von künstlicher Seide aus Nitrozellulose. — Maurice Denis, Mons, Belg., u. Simon Barbeleuet, Reims, Frankr. — 13. VIII. 12.

29 b. 267 487. Verfahren zur Entfettung roher oder bearbeiteter Faserstoffe mit Fettlösungsmitteln. — Karl Netz & Co., Breslau, u. Dr.-Ing. Franz Koch, Görlitz. — 14. II. 13.

29 b. 267 731. Verfahren zur Herstellung hochglänzender Fäden, Films u. dgl. aus Viskose. — Vereinigte Kunstseidefabriken A. G., Kelsterbach a. M. — 27. VI. 11.

38 h. 267 733. Verfahren zur Behandlung von Kork durch Hitze. — Grünzweig & Hartmann G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh. — 8. XII. 06.

39 b. 267 945. Verfahren zur Darstellung eines dem Weichgummi ähnlichen Produktes; Zus. Pat. 266 618. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Beyer & Co. in Elberfeld. — 25. XII. 12.

Gebrauchsmuster.

22 h. 575 072. Einrichtung zum Reinigen von Kopalgummi, Hartharzen u. dgl. — Jeo Guan Tye, Singapore. — 8. X. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien) Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. Dezember 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◘ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 23

Gummierte Stoffe.

Von Gerhard Hübener.

Die Herstellung von wasserdichten Geweben durch Ueberstreichen von Stoffen mit Kautschuklösung bildet einen der ältesten Zweige in der Kautschukindustrie, denn bereits im Jahre 1791 wurde von Samuel Peal ein Patent genommen für die Herstellung wasserdichter Gewebe aller Art durch in Terpentinöl aufgelösten Kautschuk. Erst im Jahre 1823 nahm C. H. Macintosh, der meistens als Erfinder dieser Stoffe bezeichnet wird und nach welchem dieselben auch den Namen „Macintosh" erhalten haben, ein Patent für die Herstellung wasserdichter Gewebe durch in Steinkohlenteeröl aufgelösten Kautschuk. Große Bedeutung haben aber die gummierten Stoffe erst erlangt, nachdem man es verstand, durch die verschiedenen Vulkanisationsmethoden dem Kautschuk die klebrige Beschaffenheit zu nehmen und seine Elastizität und Widerstandsfähigkeit in bedeutendem Maße zu erhöhen. Im Laufe der Zeit hat dann auch die Art der Gummierung viele Verbesserungen erfahren und sich wesentlich vervollkommnet. Anfangs wurde die Kautschuklösung einfach mit einem Pinsel aufgestrichen und der Anstrich nach dem Trocknen so oft wiederholt, bis eine genügende Dicke der Gummischicht erreicht war. Infolge der Handarbeit und der unvollständigen Lösung des Kautschuks fiel natürlich die Gummierung ungleichmäßig aus und zeigte Streifen, Knoten etc. etc., die von nur gequollenem Kautschuk herrührten, da nicht gewalzter Kautschuk nur unvollkommen löslich ist. Erst durch die Konstruktion geeigneter Maschinen und Einrichtungen zum Kneten, Lösen, Auftragen und Vulkanisieren des Kautschuks sowie Verwendung besserer Lösungsmittel konnten die gummierten Stoffe jene Güte und staunenswerte Vollkommenheit erreichen, welche sie heute besitzen. Erwähnt sei noch, daß Johnson empfohlen hatte, statt nicht vulkanisierten Kautschuk auf das Gewebe aufzutragen, dünne Platten von vulkanisiertem Kautschuk erst durch Kochen in Natronlauge zu entschwefeln, hierauf mit verdünnter Salzsäure die letzten Spuren Alkali zu entfernen, dann mit Wasser zu waschen und an den so vorbereiteten Platten mittels einer mit Schmiergelpapier überzogenen Walze, welche in der Minute 600—800 Touren macht, die Oberfläche des Kautschuks aufzurauhen; die so vorbereitete Kautschukplatte wird mit einer Kautschuklösung bestrichen, auf das Gewebe gelegt und beide durch Passierenlassen zwischen zwei Walzen miteinander vereinigt. Die nach diesem Verfahren hergestellten Gewebe mögen wohl guter Qualität gewesen sein, sind aber wegen der umständlichen Darstellung zu kostspielig, außerdem haben sie den Nachteil, daß sie schwerer sind. Auch hat man versucht, mittels der aus den Kautschukbäumen ausfließenden Milch direkt wasserdichte Gewebe herzustellen; irgendwelche praktische Bedeutung aber hat die Herstellungsmethode nie erlangt. Bei dem kostspieligen und umständlichen Transport der leicht der Zersetzung unterworfenen Kautschukmilch bietet dieselbe der durch Lösung erhaltenen Masse gegenüber keinen Vorteil. Die Bezeichnung „gummierte" Stoffe ist zwar allgemein gang und gebe, aber durchaus nicht richtig. Wegen ihrer allgemeinen Anwendung soll sie jedoch auch im Folgenden beibehalten werden und ist dann immer unter gummiert kautschukiert zu verstehen. Gummi ist eine alte Bezeichnung der meisten Harze. Man faßte fälschlicherweise den Kautschuk als ein Harz auf und stellte ihn sogar als Gummi elasticum besonders dem Gummi arabicum gegenüber. Harze quellen aber direkt fertig aus der Pflanze heraus, während der Kautschuk dem Milchsafte einiger tropischer Bäume und Sträucher entstammt, welcher abgezapft wird und aus welchem dann erst durch besondere Verfahren der Kautschuk künstlich abgeschieden wird. Das Wort Kautschuk dagegen ist dem ursprünglichen von den Indianern des Hauptproduktionsgebietes des Kautschuks am Amazonas für diese Substanz verwendeten Worte cahuchu oder caucho nachgebildet und bedeutet soviel wie fließendes Holz (von Caa = Holz und o-chu = rinnen).

Nicht allgemein zur Herstellung wasserdichter Gewebe, weil sie zu teuer ist und weil die auf den Geweben erzeugten Kautschukflächen bei weitem nicht das gefällige Aussehen besitzen, wie es sich mittels anderer Verfahren erreichen läßt, wohl aber zur Fabrikation von Krätzen mit Kautschukeinlage für die Textilindustrie wird folgende Methode in ausgedehntem Maße angewendet. Sogenannte Patentgummiplatten, welche nur aus reinem Para bestehen — für andere Zwecke wird der Patentgummi häufig stark mit Faktis versetzt — werden entweder mittels heißer Kalander auf das Gewebe aufkalandriert

oder die Gewebe werden erst mit dünner Kautschuklösung bestrichen und die Kautschukplatte dann im kalten Kalander aufgepreßt. Patentgummiplatten unterscheiden sich von den übrigen hauptsächlich dadurch, daß sie nicht aus einer auf der Mischwalze mit Füllstoffen versehenen und auf dem Kalander aufgezogenen Platte, sondern aus einer sogenannten englischen, geschnittenen Blockplatte, die aus reinem Parakautschuk besteht und als Zusatz höchstens etwas Faktis enthält, hergestellt sind. Aus Patentgummiplatten werden außer den genannten Stoffen noch Lutscher, Sauger, Kissen, Tabaksbeutel, Badehauben, Gasabsperrblasen, chirurgische Artikel, Schläuche, Fingerlinge, Handschuhe usw. durch Handarbeit hergestellt.

Die Patentgummiplatten gewinnt man auf folgende Weise. Der Kautschuk wird auf einer besonderen Knetmaschine, dem Mastikator, der je nach Größe der Walzen, ob von 0,80 m, 1,10 m oder 1,80 m Länge, in drei verschiedenen Typen gebaut wird, gründlich geknetet und die erhaltenen „Kuchen" werden noch warm in aufrechtstehende, eckige oder meist zylindrische, eiserne Formen aufgeschichtet und durch eine starke hydraulische Presse unter sehr hohem Druck zusammengepreßt. Alsdann läßt man den Kautschuk unter Druck erkalten und erhält so entweder parallelepipedisch oder zylindrisch geformte Kautschukblöcke. Diese Blöcke wurden früher mehrere Monate in einem kühlen Keller aufbewahrt, jetzt jedoch kommen die geschlossenen Zylinder in ein Salzwasserbassin, das auf 5—10° C. gekühlt ist (Kältemischung), da man bei der alten Methode während der langen Kühlzeit des sehr teuren Rohmaterials einen zu bedeutenden Zinsverlust erlitt. Die Blöcke erreichen durch das Kühlen die gewünschte Homogenität und die zum Schneiden der dünnen Platten erforderliche Festigkeit; danach sind die Blöcke zum Schneiden der Platten fertig. Die zylindrischen Blöcke besitzen gewöhnlich einen Durchmesser von 30 cm und eine Länge von 40 cm, die anderen sind 1,5 m lang, 0,30 oder 0,40 breit und 0,12 bis 0,15 m dick. Das Schneiden der eckigen Blöcke geschieht entweder in folgender Weise: Der Block ist auf einer gleitenden Bahn mit etwas Lösung aufgeklebt, und ein Messer, das aus einer sehr dünnen und auf das feinste geschliffenen Stahlklinge besteht, in einer Führung eingespannt ist und durch einen passenden Mechanismus mit großer Geschwindigkeit hin- und herbewegt werden kann, schneidet, während der Block ebenfalls mechanisch gegen dasselbe geschoben wird, eine dünne Platte horizontal ab. Um einen glatten Schnitt zu erhalten, ist es notwendig, daß das Messer in einer Minute 800 bis 900 mal hin- und hergeschoben wird. Die Platte, auf welcher der Block ruht, wird hierauf je nach der gewünschten Stärke entsprechend höher gestellt und das Schneiden beginnt von neuem; in derselben Weise fährt man fort, bis der ganze Block in einzelne Platten zerschnitten ist, oder aber man verfährt auf folgende Art: Der Block wird auf einen Schneideapparat gelegt, welcher so eingerichtet ist, daß der Block nach jedesmaligem Niedergange des Messers — in diesem Falle bewegt sich das Messer von oben nach unten — um ein bestimmtes Stück vorwärts geschoben wird. Dieses Stück, um welches der Block vorgerückt werden kann, bestimmt die Dicke der vertikal abzuschneidenden Platte. Während der ganzen Dauer des Schneidens der Platten wird der Block ständig von einem Wasserstrahl, am besten Seifenwasser, benetzt, um ein Erhitzen des Kautschuks und Kleben desselben an dem Messer zu verhindern. Um Platten von doppelter Länge zu erhalten, klebt man zwei Blöcke der Länge nach mit wenig Lösung an den Stirnwänden sauber und genau passend aneinander und schneidet in der vorher beschriebenen Weise; natürlich muß hiefür der Schlitten und das Messer im ersteren Falle entsprechend länger sein. Das Schneiden der runden Blöcke ist insofern von den vorher beschriebenen verschieden, als bei diesen Blöcken das Schneiden kontinuierlich fortgesetzt wird. Die Kautschukmasse wird bei diesen Blöcken mittels Spindel- oder hydraulischen Pressen in aufrechtstehende Stahlzylinder gepreßt, die vorher angewärmt werden. In diesen Stahlblechzylindern befindet sich nun entweder bereits eine Stahlwelle, deren Aufgabe es ist, die Oeffnung für die Achse, durch welche der zylinderische Kautschukblock auf der Schneidmaschine gehalten wird, freizuhalten, oder aber die Welle wird später mittels hydraulischen Pressen durch die ganze bereits gepreßte Gummimasse hindurchgedrückt; der bei diesem Durchpressen angewandte Druck beträgt ca. 260000 kg. Man erzielt hiedurch eine größere Verdichtung des Kautschuks. Man läßt dann den Druck der Pressen so lange einwirken, bis man sicher ist, eine ganz gleichmäßige, blasenfreie Masse erzielt zu haben, worauf er langsam aufgehoben wird. Der Block wird dann auf

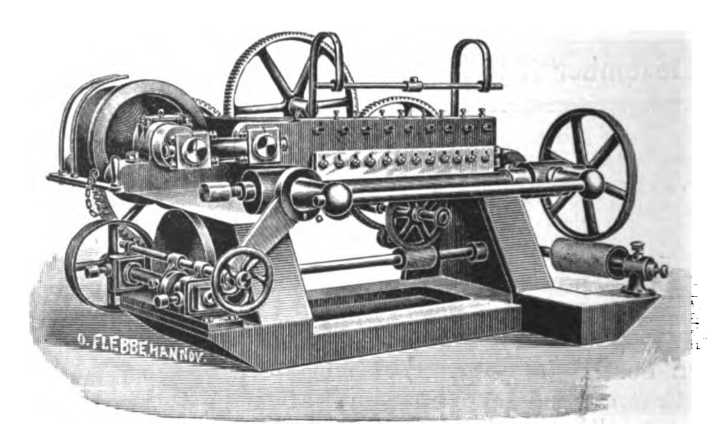


Fig. 1. Rundblockschneidemaschine. (Hermann Berstorff, Hannover.)

einer automatischen Rundblockschneidemaschine zum Plattenschneiden in eine um seine Achse rotierende Bewegung gesetzt und von dem Messer spiralenförmig zu einer einzigen Platte aufgeschnitten. Je nach Stärke der Platte wird die Umdrehungsgeschwindigkeit des Blockes und der Hub des Messers reguliert und eingestellt. Das Messer macht in der Minute bis zu 1200 schwingende Bewegungen, darum muß vor allen Dingen eine gute Oelvorrichtung vorhanden sein und der Seifenwasserspritzapparat, der Messer und Block fortwährend benetzt, tadellos arbeiten. Die Messer werden auf besonderen Schmirgelmaschinen geschliffen, denn von einer geraden Schnittfläche hängt es ab, ob man gleichmäßig geschnittene Platten bekommt. Die Länge der Platte ist je nach ihrer Stärke verschieden und kann bis zu 500 m hergestellt werden. Um die Länge des aus einem Kautschukzylinder von bekanntem Durchmesser zu erhaltenden Kautschukblattes zu berechnen, kann man sich nachstehender Formel bedienen $L = 3 \cdot 1{,}1416 \frac{D - d}{4\delta}$. Die Größe D ist der Durchmesser der zu schneidenden Zylinders, d der Durchmesser des hinterbleibenden kleinen Zylinders, δ die Dicke, welche die zu schneidende Platte erhalten soll; L bezeichnet endlich die Länge der zu erhaltenden Platte. Mit dem Geringerwerden des Durchmessers des Blockes nimmt nun seine Umdrehungsgeschwindigkeit zu, in der gleichen Weise nimmt aber auch das Vorwärtsschreiten des Plattenschneiders zu, so daß die durch das Schneiden auf der Platte erzeugten, für „Patentplatten" charakteristischen Riffeln immer gleichweiten Abstand haben. Die mit Faktis versetzten Platten sind aber fälschlicherweise oft nicht geschnitten, sondern kalandriert, wobei die für Patentgummiplatten charakteristische Riffelung, welche besonders deutlich beim Auseinanderziehen der gegen das Licht gehaltenen Platte sichtbar wird, durch feingeriffelte Walzen erzeugt wird.

Die Schneidemaschinen existieren in zwei verschiedenen Größen, eine für Blöcke von 0,90 m, die andere für Blöcke von 1,5 m Länge. Nach dieser Methode lassen sich Platten von 0,14 mm bis 4 mm Stärke herstellen. Die geschnittenen Platten werden nach dem Schneiden abgewaschen und dann nicht wie bei anderen Platten üblich, mit Talkum eingepudert, sondern nur ganz schwach mit einer sehr reinen, warmen Seifenlösung eingerieben. Die Seife bildet nach dem Verdunsten des Wassers auf der Oberfläche der Platte eine vor Zusammenkleben schützende Schicht.

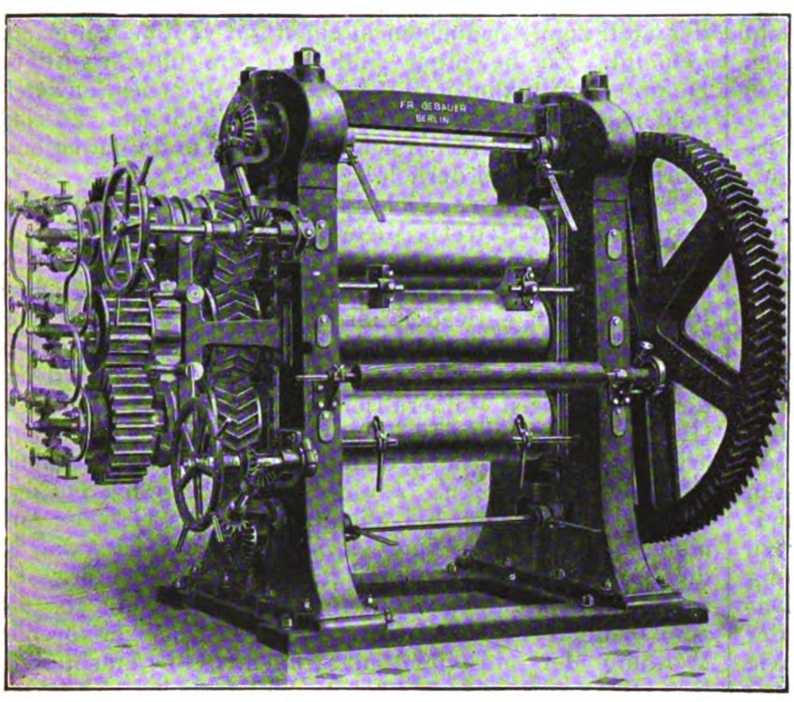


Fig. 2. Dreiwalzenkalander. (Fr. Gebauer, Berlin N. W. 87.)

Die eigentlichen gummierten Stoffe kommen entweder als Halb- oder als Fertigfabrikate zur Verwendung. Die Halbfabrikate dienen als sogenannte Einlagen bei der Herstellung von gewissen Schläuchen, der Automobildecken, Gummischuhen etc., während die Fertigfabrikate hauptsächlich zur Anfertigung von Gummimänteln und Pelerinen, Decken und Betteinlagen, Luftkissen und Schweißblättern verwendet werden. Neuerdings haben die gummierten Stoffe durch die moderne Flugtechnik in den Ballon- und Aeroplanstoffen ein neues großes Absatzgebiet gefunden. Hierüber ist bereits an dieser Stelle[1]) eingehend berichtet worden. Der Gang der Herstellung von gummierten Stoffen in seinen wesentlichen Teilen ist kurz folgender. Die Erzeugung der dünnen Gummischicht auf Stoffen und Geweben kann auf zweierlei Weise geschehen. Einmal durch Kalandrieren, d. h., die Gummischicht wird mit dem Kalander auf den Stoff aufgewalzt, das anderemal durch Streichen, d. h., der Gummi wird in Lösung gebracht und als Brei auf den Stoff aufgestrichen. Nach beiden Methoden unterscheidet man „einfache" und „doublierte" Stoffe; bei ersteren liegt die Gummischicht auf einer oder beiden Seiten des Stoffes außen, der Stoff ist dann einseitig oder doppelt gummiert, bei den doublierten dagegen zwischen zwei Stoffen. Die Mischungen für beide Methoden können die verschiedensten Füll- und Färbemittel enthalten und sind je nach Art der später beschriebenen Vulkanisation mit oder ohne Schwefelzusatz hergestellt.

Der zu dem Gummieren gebräuchliche Kalander besitzt drei Walzen, deren jede an ihrer Achse zwei Zahnräder besitzt. Die innere Reihe der Walzenräder ist von gleicher Größe, während die äußere Reihe an der oberen und unteren Walzenachse je ein größeres Rad besitzt als an der mittleren Walze. Werden die Walzen demnach durch die äußere Reihe der Zahnräder in Rotation versetzt, so laufen sie mit ungleich schneller Umdrehung, dagegen laufen sie gleichmäßig, wenn sie durch die innere Reihe in Bewegung gesetzt werden. Das Gummieren geschieht nun in der Weise, daß der zu gummierende Stoff zwischen der mittleren und unteren Walze hindurchgezogen und fest um eine Aufwickelrolle gelegt und ein paar Mal aufgerollt wird. Alsdann läßt man die Mischung durch die obere und mittlere Walze hindurch, diese umläuft als Platte sich fest anlegend, die mittlere Walze bis zum halben Umfang und wird nun zwischen der mittleren und unteren Walze auf den Stoff aufgepreßt. Sobald die Gummiplatte den Stoff berührt, wird die Aufwickelvorrichtung in Bewegung gesetzt. Bei dem Aufwalzen der ersten Gummischicht werden nun die Walzen durch die äußere Räderreihe in Rotation versetzt, so daß sie mit ungleicher Geschwindigkeit laufen und die Gummimischung gründlich in die Maschen und Poren des Gewebes hineinreiben. Die übrigen Schichten, deren Zahl sich ganz nach der gewünschten Stärke der Schicht richten, werden mit gleichschnell laufenden Walzen aufgebracht, um eine möglichst glatte Oberfläche zu erzielen. Ueber die Herstellung der Gummimischung ist an dieser Stelle[2]) bereits in „Ballon- und Aeroplanstoffe" ausführlich berichtet worden.

Um Stoffe durch „Streichen" mit einer Gummischicht überziehen zu können, ist es zunächst erforderlich, den Gummi soweit in Lösung zu bringen, daß er als dünne Paste auf den Stoff aufgestrichen werden kann. Als Lösungsmittel in diesem Falle wird meistens Benzol oder besser Benzin angewendet, da beide Mittel den Gummi gut lösen, dann selbst wieder verdunsten und ihr Preis entsprechend niedrig ist. Das Lösen geschieht nun in der Weise, daß die auf der Mischwalze hergestellte und auf dieser oder einem Kalander zur Platte ausgezogene Mischung möglichst fein zerschnitten und in Rührwerken so lange mit dem Lösungsmittel verrührt wird, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist.[3]) Es ist ratsam,

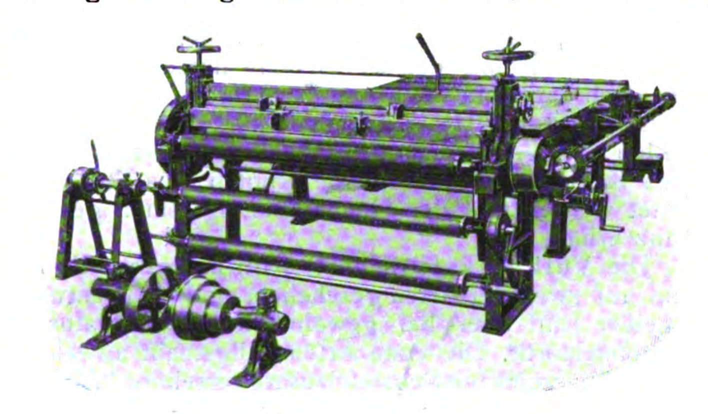


Fig. 3. Streichmaschine. (Hermann Berstorff, Hannover.)

von derselben Gummimischung eine dünne und eine dicke Lösung herzustellen, da die ersten Striche möglichst vollkommen und leicht in die Poren des Stoffes eindringen sollen und hierzu eine dünne Lösung besser geeignet ist als eine dicke, während bei dem Doublieren des Stoffes, d. h. bei dem Zusammenlegen zweier gummierter Stoffseiten die beiden Teile auch gut zusammenkleben müssen, wozu eine möglichst konzentrierte Gummilösung geeigneter ist als eine dünne. Bei Herstellung der beiden

[1]) Kunststoffe 1913, Nr. 8, 9, 10, 11, 18, 19, 20 und 21.

[2]) Kunststoffe 1913 Nr. 9, S. 166.

[3]) Genaueres siehe Kunststoffe 1913 Nr. 9, S. 167 u. 168 unter „Ballon- und Aeroplanstoffe".

Lösungen ist zu beachten, daß der Gummi durch das Walzen auf der Mischwalze wesentlich beeinflußt wird und seine Qualität verändert. Je länger nämlich ein Gummi auf der Walze bearbeitet wird, um so geringer wird seine Elastizität und um so größer seine Klebrigkeit. Gleichzeitig ändert sich aber auch sein Verhalten gegen Lösungsmittel. Lange und zwischen warmen Walzen gekneteter Gummi braucht viel weniger Benzin zum Lösen als wenig und kaltgewalzter Gummi.

Sind die beiden Lösungen fertiggestellt, so wird der zu gummierende Stoff auf die Streichmaschine, den Spreader, aufgelegt und sorgfältig ohne Falten auf die hiefür bestimmte Rolle aufgewickelt; alsdann beginnt der erste Strich der Gummierung mit der geschmeidigen Lösung, damit, wie gesagt, die Maschen des Stoffes und die Poren der Faser von dem Gummi vollständig durchdrungen werden und so ein späteres Abblättern der Gummischicht wirksam verhindert wird. Der Stoff läuft von der Rolle, auf der er vorher glatt aufgewickelt war, über eine Gummiwalze, auf der ein Messer auf der Oberseite beinahe aufliegt. Der Abstand des Messers von der Walze ist, je nachdem wie stark die Gummischicht aufgestrichen werden soll, verstellbar. Vor diesem Messer befindet sich die zu einem Brei angerührte Mischung. Der bei dem Rollen mit einer dünnen Gummischicht bestrichene Stoff gleitet alsdann über eine lange, durch Dampf erwärmte Bahn, wodurch ein Verdunsten des Benzin erreicht wird, und wird dann wieder trocken selbsttätig auf eine zweite Rolle aufgerollt. Die nächsten Striche erfolgen unter Benutzung der dicken Gummilösung in der Weise, daß jeder neue Strich immer zu dem voraufgegangenen in entgegengesetzter Richtung geführt wird, so daß sich die Striche begegnen. Das Gewebe wird nach jedem Strich gestürzt. Die Zahl der Striche ist beliebig und richtet sich ganz danach, wie stark der Stoff ist, wie stark die einzelnen Striche ausgeführt werden und wie stark die Gummischicht werden soll. Ist die gewünschte Stärke erreicht, so wird der gummierte Stoff vom Spreader abgerollt und in einem Trockenraum zirka 24 Stunden zum Trocknen aufgehängt. Der Trockenraum für die gummierten Stoffe soll luftig und auf 20—25° C erwärmt sein. Nach dem Trocknen wird der Stoff mit Talkum gepudert, mit einer sauberen, weichen, rotierenden Dachshaarbürste der Puder gleichmäßig verteilt und der Ueberschuß desselben entfernt. Um einen sammetartigen Glanz zu erzeugen wird statt Talkum Kartoffel-, Reis- oder Maisstärkemehl verwendet. Sodann passiert der Stoff noch vor dem Vulkanisieren einen Kalander, wodurch die Knoten des Stoffes geglättet werden und der Gummiüberzug einen gewissen Glanz erhält.

Die Vulkanisation der gummierten Stoffe kann auf zweierlei Arten geschehen, und zwar entweder in heißer Luft oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelchlorür. Die erste Art ist allgemein anwendbar und erfordert eine mit Schwefelzusatz versehene Mischung. Die Stoffe werden in Heizkammern, die mit heißer Luft gespeist sind und in denen die Luft in fortwährender Zirkulation gehalten wird, einer Temperatur von 130—150° C ausgesetzt. Die andere Art, bei Mischungen ohne Schwefelzusatz, erfordert folgende Einrichtung: In einem langen, schmalen, mit Bleiblech ausgeschlagenen Holztroge dreht sich leicht eine aus Buchsbaumholz gefertigte Walze, deren Durchmesser so bemessen ist, daß sie über den Rand des Troges hinausragt. Der Trog wird kurz vor dem Vulkanisieren mit der Schwefelkohlenstoff-Schwefelchlorürlösung, die aus einem bis zweieinhalb Teilen Schwefelchlorür und hundert Teilen Schwefelkohlenstoff besteht, gefüllt und der Stoff gleitet dann, straff gespannt, über die Walze hinweg, die so viel von der Flüssigkeit aus dem Troge mitnimmt, als gerade zur Vulkanisation der Gummischicht auf dem Stoffe erforderlich ist. Nach der Benetzung mit der Vulkanisierflüssigkeit wird der gummierte Stoff über eine Wärmtrommel geleitet, wodurch die Entfernung etwa gebildeter Nebenprodukte und des Lösungsmittels erzielt wird und schließlich durch eine Aufwickelvorrichtung aufgerollt. Die Holzwalze muß genau rund und spiegelglatt sein und darf sich im Gebrauch nicht verziehen, da der Stoff sonst ungleichmäßig benetzt und Flecke und Streifen erhalten würde. Neuerdings werden statt der hölzernen Walzen solche aus Porzellan und statt Holztröge auch Porzellantröge verwendet. Nach der Vulkanisation wird der Stoff zum Ausdünsten in einen gut ventilierten Raum gehängt. Zu beachten sind noch die äußerst giftigen Dämpfe der Vulkanisierflüssigkeit, besonders des Schwefelkohlenstoffs, der außerdem feuergefährlich ist. Es sind unbedingt besondere Vorsichtsmaßregeln und Ventilationseinrichtungen erforderlich.[4])

Von besonderer Wichtigkeit sind die Farben der gummierten Stoffe. Viele gummierte Stoffe, meistens Betteinlagen, weniger Mäntel usw. kommen in den verschiedensten willkürlichen Farben im Handel vor. Diese Farben zeigen entweder ihren natürlichen matten Ton oder besitzen Hochglanz, oder endlich haben ein sammetartiges Aeußere. Dieses verschiedene Aussehen wird mit denselben meist mineralischen Farbstoffen, die dem Gummi beigemischt sind, hauptsächlich durch verschiedenartiges Behandeln nach dem Gummieren oder Vulkanisieren hervorgerufen. Anders verhält es sich bei den doublierten Stoffen, bei diesen muß das Gewebe und nicht die Gummimischung derartig gefärbt sein, daß es die Farbe bei der Vulkanisation nicht verändert. Es trifft dieses hauptsächlich für die Ballonstoffe zu, die zum größten Teil zum Schutze gegen die zerstörende Wirkung der ultravioletten Strahlen gelb gefärbt sind. Betrachten wir nun zunächst das Verhalten der gefärbten Mischungen. Soll der natürliche Ton der Farbe erhalten bleiben und die Mischung kalt vulkanisiert werden, so verfährt man in folgender Weise: Der zu gummierende Stoff läuft von der Holzrolle, auf der er vorher sorgfältig und glatt aufgewickelt war, über die Gummiwalze der Spreadingmaschine unter dem Streichmesser, vor dem sich die mit Benzin zu einem Brei angerührte, gefärbte Gummimischung befindet, her, über eine lange, mit Dampf geheizte Trockenplatte, damit das Benzin verdunstet und die Mischung trocknet. Alsdann gleitet der gummierte Stoff über eine Transporttrommel und wird schließlich wieder auf einer Holzrolle aufgewickelt, wobei man im letzten Moment noch ein Zwischenzeug von einer dritten Rolle einlaufen läßt. Sollte die Mischung dann an dem Zwischenzeug ankleben, was hin und wieder vorkommen kann, so ist das ein Zeichen, daß die aufgestrichene Gummilösung nicht genügend trocken gewesen ist und muß diesem Uebelstand entweder durch Verwendung einer trockeneren, also dickeren Gummilösung, oder durch kräftigeres, jedoch nicht zu starkes Erwärmen der Trockenplatte oder endlich durch einen ganz langsamen Gang der Maschine abgeholfen werden. Ein Zwischentuch benützt man jedoch nur während der ersten zwei oder drei Striche, mit dem letzten Strich wird die Gummierung in der Regel direkt hinter dem Streichmesser auf der Trockenplatte mit Talkum eingepudert. Dieses als Puder verwendete Talkum muß sehr fein sein, so daß es in sehr dünnen Schichten aufgetragen werden kann, damit der ursprüngliche Ton der Grundfarbe nicht allzusehr abgedämpft wird.

(Schluß folgt.)

[4]) Einzelheiten über Vulkanisation siehe Kunststoffe 1913, Nr. 11, S. 207–210 unter „Ballon- und Aeroplanstoffe".



Ueber das Rektifizieren eines Nitrozellulose enthaltenden Alkohols.

Von Dr. H. Schwarz-Zürich.

Die Beobachtung, daß beim Destillieren eines nitrozellulosehaltigen Alkohols salpetrige Säure im Destillat auftaucht, verdient eine eingehendere Besprechung. Es fragt sich hier zu allernächst einmal, ob denn beim Destillieren eines solchen Alkohols eine Zersetzung der darin gequollenen oder gelösten Nitrozellulose oder ihrer Verunreinigungen stattfinde oder ob neben Nitrozellulose auch freie Säure im Alkohol auftrete. Und wenn dies der Fall, wo tritt die Säure zum ersten Male auf? Ist es nicht vielleicht in der Presse, wo durch den hohen Druck Spuren von Stickstoffsäuren aus den Faserschläuchen der Nitrozellulosen herausgedrückt und von dem Alkohol abgeschwemmt werden könnten?

Die genauere Untersuchung zeigte aber, daß in der Azidität des Alkohols vor und nach dem Pressen kein Unterschied besteht. Ferner zeigte ein Laboratoriumsversuch, daß auch Waschalkohol beim Destillieren ein HNO_2-haltiges Destillat gab. Als Waschalkohol sei hier ein Alkohol bezeichnet, der entsteht, wenn wasserfeuchte Nitrozellulose zur Verdrängung der Feuchtigkeit mit Alkohol ausgewaschen wird. Ein solcher Waschalkohol gibt mit Diphenylamin ebenfalls Blaufärbung. Quantitative Bestimmungen zeigten im Liter Alkohol durchschnittlich 1,5—3 gr Nitrozellulose an.

Der Druck konnte als Urheber dieser sonderbaren Erscheinung nicht länger in Frage kommen und auch um freie salpetrige Säure konnte es sich nicht handeln.

Die salpetrige Säure tritt also nicht in freier Form irgendwo früher schon auf, sondern wird erst beim Destillieren in der Blase gebildet. Es drängt sich uns daher die Frage auf, ob wir von dem positiven Ausfall der Reaktion auf salpetrige Säure im Destillat nicht auf die Existenz von Zellulosenitriten schließen dürften? Eine Antwort darauf war nicht leicht, um so mehr, als die Existenz von Nitriten vielfach bestritten wird und wirklich Positives darüber in unserer ganzen deutschen Buchliteratur nicht aufzufinden war. Um so gelegener kamen mir einige Bemerkungen in den C. r. 1910. 151. 716, woselbst P. Nicolardot und G. Cherbier eine Studie veröffentlichten „Sur les éthers nitreux de la cellulose“. Sie fanden, daß Zellulosenitrite unter gewissen, allerdings nicht näher bekannten Bedingungen beim Nitrieren von Baumwolle (und wohl auch von Papier) entstehen können. Ihre Existenz verrät sich leicht dadurch, daß bei N-bestimmungen mit dem Nitrometer niedrigere Resultate erhalten werden als nach der Schloesingschen Methode, weil die Nitrite durch Schwefelsäure sofort zerstört werden. Die von Nicolardot und Cherbier studierten und durch Behandeln von Viskoseseide mit Stickoxyden in Gegenwart von Salpetersäure erhaltenen Zellulosenitrite waren grau von Farbe, gelatinös in feuchtem Zustande und spröde in trockenem. Sie waren unlöslich in Wasser und Alkohol, in Aether, Aceton, Chloroform und Aethylazetat. Sie verlieren einen großen Teil ihres Stickstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch schneller in der Wärme, wobei sie sich in gelbe, bröcklige und außerordentlich saure Produkte umwandeln. Wasser bewirkt Hydrolyse, langsam nur bei gewöhnlicher Temperatur und vollständig nach 12-stündigem Kochen. Ein noch so lange dauernder Waschprozeß mit kaltem Wasser wird also solche Verunreinigungen der Nitrozellulose nicht immer vollständig zu entfernen imstande sein. Die Hydrolyse geht auch in der Kälte mit Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure vor sich, während Essigsäure diese Ester nur bei 50° C angreift und zwar nur zum Teil. Wichtig ist für den Zelluloidfabrikanten auch, daß Methyl- und Aethylalkohol durch Zellulosenitrite zu Aldehyden und sogar Säuren oxydiert werden. Gegen die Annahme von Zellulosenitriten würde in unserm Falle nur die Löslichkeit in Alkohol sprechen, ein Argument, das aber infolge seiner außerordentlichen Bedingtheit nur wenig ins Gewicht fallen kann. Ueber die Löslichkeit bemerken die beiden Autoren in ihrer Originalarbeit nur folgendes: Die Zellulosenitrate sind löslich in Azeton und können daher von den Zellulosenitriten getrennt werden, da letztere darin nicht löslich sind. Diese Verbindungen verhalten sich, wenn einmal von den Zellulosenitraten befreit, wirklich wie Ester der salpetrigen Säure, indem sie mit Alkalien verseift, Alkalinitrit liefern, das in Form von Kobaltkaliumnitrit z. B. leicht niedergeschlagen werden kann. Ihr Stickstoffgehalt beträgt im Maximum $2^1/_2$%.

Die Erkenntnisse in dieser Hinsicht stehen in enger Beziehung zu den Fortschritten der Analyse des Alkohols, deren Methoden für den Zelluloidchemiker von großer Bedeutung sind. Es zeigt sich auch beim Analysieren des Alkohols, daß die Schwierigkeiten um so größer werden, je tiefer man in Einzelheiten eindringen will. Die Untersuchung eines Alkohols wird um so problematischer, je mehr fremde Stoffe in diesem Alkohol als Beimengungen sich zusammenfinden. Die Gegenwart von HNO_2 wirkt z. B. störend auf den Aldehydnachweis, die Gegenwart von gelöster Nitrozellulose wirkt störend auf die Bestimmung von HNO_2; auch sind Titrationen im allgemeinen unsicher, weil eben Alkohol die Empfindlichkeit der Indikatoren stark beeinträchtigt. Das gleiche gilt von Azeton und andern organischen Substanzen. Aus diesen Gründen seien die wichtigsten der zur Anwendung gelangten Methoden hier ausführlicher wiedergegeben:

Nachweis von HNO_2 im Alkohol: Etwas Jodkalilösung wird mit gelöster Stärke versetzt u. mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Wenn nun HNO_2 anwesend ist, so entsteht beim Zufügen des Alkohols intensive Blaufärbung.

Bestimmung der freien Säure: 50 cc. Alkohol und 50 cc. Wasser werden am Rückflußkühler 20 Minuten lang gekocht, um die Kohlensäure auszutreiben. Man versetzt mit Phenolphtalein und titriert mit $NaOH\left(\frac{N}{10}\right)$.

Ein Tropfen genügt:	neutral
bei 0,1 cc.	fast neutral
bei 0,5 cc.	deutlich sauer.

Der ganz frische Gebrauchsalkohol erwies sich stets als neutral, enthielt aber Spuren von Aldehyd. Bemerkt sei hier, daß Alkohol, der nicht gekocht wird, für je 50 cc. 0,5—0,8 cc. $NaOH\left(\frac{N}{10}\right)$ benötigt. Jeder reine Alkohol verhält sich so. Um niedere und übereinstimmende Resultate zu erhalten, muß die Kohlensäure durch Auskochen erst vertrieben werden. Bei so behandelten Alkoholen pflegt aber die einmal eingetretene Rosafärbung an der Luft schnell wieder zu verschwinden, offenbar weil die Kohlensäureabsorption wieder beginnt. Dieses Umschlagen der Farbe dauert so lange an, bis die Absorption von Kohlensäure aus der Luft ihr Ende erreicht hat.

Ganz anders aber verhält sich der Preßalkohol. Hier werden nur gut übereinstimmende Resultate erhalten, wenn nicht gekocht wird und zwar benötigte man da für

$$\text{je 50 cc. Alkohol} \longrightarrow 0{,}65 \text{ cc. } NaOH\left(\frac{N}{10}\right).$$



Wurde der Preßalkohol zur Austreibung der Kohlensäure vorher gekocht, so erhielt man einmal bei der Titrierung 1,35 cc, ein andermal 0,8 cc., dann 1,8 cc. usw., kurz die verschiedensten Resultate. Dies schien darauf hinzudeuten, daß beim Kochen des Preßalkohols die in ihm gelöste Nitrozellulose sich allmählich zersetzt und Säure frei werden läßt.

Diese Vermutung erhielt ihre Bestätigung durch folgende Versuchsanordnung:

250 cc. Preßalkohol wurden mit Wasser verdünnt und in einem Kolben mit Phenolphthalein versetzt, mit NaOH (Dezinormallösung) neutralisiert und sodann mit einem Liebigschen Kühler verbunden. Der Stopfen des Destillierkolbens enthielt außer einem Loch für diesen Kühler ein solches für das Thermometer, ein drittes für die Burette, die mit Dezinatronlauge gefüllt wurde. Der Alkohol wurde nun erhitzt, sofort auch begann die rote Farbe zu verschwinden und es wurde nun von der Burette aus immer wieder NaOH zugesetzt, um die fortwährend entstehende Säure sofort zu neutralisieren. Es wurde darauf geachtet, daß nie die rote Farbe ganz verschwand. Bis der Inhalt des Kolbens zum Sieden gekommen war, mußten 6,7 cc. NaOH zugefügt werden. Eine aber auch beim Kochen bleibend bestehende Rosafärbung trat erst ein, nachdem 39 cc. NaOH zugefügt worden waren.

Das Destillat blieb frei von Säure. Die Titration ergab nur einen Verbrauch von 0,1 cc. Natronlauge. Auch gab Diphenylamin keine Blaufärbung.

Dieser Versuch zeigte deutlich, daß bei der Destillation fortwährend Säure abgespalten wird. Die Abspaltung erreicht ihr Ende, bevor aller Alkohol überdestilliert ist. Ein großer Teil der im Alkohol gelösten Nitrozellulose ist also nicht zersetzlich. Solch unzersetzte Nitrozellulose findet sich in der Tat in jedem Destillationsrückstande in ziemlich beträchtlicher Menge vor und es kann diese mit konzentriertem Alkali behandelt werden, ohne daß Stickoxyde entweichen. Die alkohollösliche Nitrozellulose stellt daher keinen einheitlichen Typus dar, sondern enthält selbst wieder Verunreinigungen von leicht zersetzlicher Natur, die sich vielleicht einmal als Zellulosenitrite erweisen könnten. Unser Versuch sprach auch für die Möglichkeit, schon bei einmaligem Destillieren den Alkohol frei von Stickoxyden zu bekommen. Nur war diese Methode im großen nicht durchführbar. Das Neutralisationsmittel konnte ja nicht nach und nach eingeführt werden, sondern mußte eben von Anfang an in einem gehörigen Ueberschuß dazu gegeben werden. Ein solcher Zusatz erweist sich als unbedingt nötig. Denn ein Versuch, den Preßalkohol ohne diesen im großen zu destillieren, hatte zur Folge, daß die Kupferwände des Destillierapparates angegriffen wurden. Der Rückstand war ganz blau. Ein gehöriger Zusatz von Soda vor Beginn der Destillation half aber dem Uebel ein für allemal ab. Bei dieser Art der Destillation war nur auffallend, daß anfangs ein stark HNO_2-haltiges Destillat überlief, das aber zusehends in seinem HNO_2-gehalt abnahm. Offenbar ist die Zersetzung eine spontanere, wenn Alkali im Ueberschuß vorhanden ist. Die Dämpfe treten ungebunden ins Freie und erfüllen den Apparat im Nu, so daß immer eine gewisse Zeit verstreichen muß, bis die Atmosphäre des Apparates von diesen Dämpfen gesäubert ist.

Da die bisher angewandten Neutralisationsmittel immer einen Teil der Stickoxyde frei in die Atmosphäre des Apparates treten ließen, so wurden andere Mittel versucht. Ammoniak konnte natürlich nicht in Betracht kommen, aus Korrosionsgefahr für die Kupferwände des Destillationsapparates. Um so stärker wandte sich unser Interesse seinen Derivaten zu. Ein erster Versuch galt dem Anilin, das als primäres Amin die Eigenschaft haben mußte, sich mit HNO_2 direkt zu vereinigen unter Bildung diazoähnlicher Verbindungen, die als Zwischenprodukte vorübergehend auftreten und schnell Gelegenheit finden sollten, mit Zersetzungsprodukten in harmlose Substanzen überzugehen.

1. Destillation mit Anilin.

500 cc. Preßalkohol wurden mit reinem Anilin destilliert. Bei Anwendung von 3 cc. zeigte es sich, daß 80% Ausbeute gewonnen werden können an Alkohol, der frei ist von Anilin, Phenol und HNO_2. Der Siedepunkt des Anilins liegt bei 183°, aber es verflüchtigt sich sehr leicht mit Wasserdämpfen, weshalb gegen Ende der Destillation leicht etwas Anilin übergehen kann, wenn nicht aufgepaßt wird.

Der Prozeß ist folgender: Es entstehen zunächst Diazokörper, ganz nach und nach, weil ja auch der HNO_2 allmählich entsteht:

$$C_6H_5-NH_2+ON\,OH=H_2O+C_6H_5-N=N-OH$$

Diazobenzol

Diazobenzol ist aber sehr unbeständig, spaltet N ab und liefert als Zwischenprodukte Phenole, mit welchen die Diazolösung sich zusammenkuppelt, im Sinne folgender Reaktion:

$$C_6H_5-N=N-OH+H\,C_6H_4-OH=H_2O+C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH$$

Oxyazokörper.

Dies sind gelbbraune Farbstoffe, welche dem Alkoholrückstande in der Destillationsblase eine außerordentlich intensive Farbe verleihen. Da

Erstens: dadurch ein reinliches Entleeren der Destillationsblase nicht möglich war,

Zweitens: die als Zwischenprodukte entstehenden Diazokörper — obschon in starker Verdünnung — etwelche Besorgnis beim Destillieren im Großen erregt und

Drittens: das Uebergehen von Anilin im Großen nicht ganz vermieden werden konnte, so schien es gut, andere Mittel zu versuchen. Um das Hauptbedenken (Punkt II) zu zerstören, wurde an die Verwendung von Di-aminen gedacht.

2. Destillation mit Phenylendiamin.

o-Diamine zeigen Nitriten resp. salpetriger Säure gegenüber ein ganz charakteristisches Verhalten:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}=2H_2O+C_6H_4\begin{cases}N\\NH\end{cases}\!\!>\!N \quad \text{Azimide.}$$

Es entstehen Azimide: farblose, äußerst beständige Substanzen, welche Kochen mit Säuren und Alkalien oder Erhitzen auf hohe Temperaturen ohne Zersetzung vertragen und demnach von den leicht veränderlichen Diazoverbindungen, die wir bei der Destillation mit Anilin erhielten, völlig verschieden sind.

Die Diamine erscheinen um so empfehlenswerter und Erfolg versprechender, als sie gleichzeitig auch auf die Aldehyde einzuwirken vermögen:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}+\begin{matrix}O\!\!>\!C-CH_3\\H\\O\\H\!\!>\!C-CH_3\end{matrix}=2H_2O+C_6H_4\begin{cases}N=CH-CH_3\\N=CH-CH_3\end{cases}$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_4\begin{cases}N\\N\end{cases}\!\!\begin{matrix}C-CH_3\\CH_2-CH_3\end{matrix} \quad \text{Aldehydine.}$$

Es entstehen Aldehydine, die auch durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht gespalten werden und auch wieder sehr beständige Körper repräsentieren. o-Phenylendiamin gab im kleinen sehr gute Resultate, indem das Destillat weder auf HNO_2 noch auf Aldehyde mehr reagierte. Für technische Zwecke war es uns aber zu wenig leicht zugänglich, weshalb wir uns genötigt sahen, Experimente mit dem billigeren m-Phenylendiamin auszuführen, das ja ohnehin schon als äußerst empfindliches Reagenz auf HNO_2 bekannt ist. Aber auch hier werden, wie beim Anilin, Körper von tiefbrauner Farbe und ausgeprägtem Farbstoffcharakter im Rückstand erhalten, Farbstoffe von der Art des Bismarckbrauns:

$$NH_2-C_6H_4-NH_2+ON\,OH=NH_2-C_6H_4-N=N-OH+H\,C_6H_3(NH_2)-CH_2$$

$$NH_2-C_6H_4-N=N-C_6H_3(NH_2)-NH_2.$$

Und auch hier können Spuren des Neutralisationsmittels in das Destillat übergehen, was sich bei diesem Mittel in besonders unangenehmer Weise dadurch kundgibt, daß der überdestillierte Alkohol erst ganz farblos, nach einigen Tagen aber gelb wird.

Das nächste war ein Versuch mit Kaliumpermanganat. Daß dies nicht längst früher geschehen, lag in der Ueberlegung, daß ein so energisches Oxydationsmittel eine partielle Oxydation des Alkohols bewirken werde und daß durch deren Verunreinigungen die Löslichkeit der Nitrozellulose schädlich beeinflußt werden könnte.

3. Destillation mit $KMnO_4$

Wird reiner Alkohol in neutralem oder alkalischem Zustande mit $KMnO_4$-lösung versetzt, so entfärbt sich diese schnell und scheidet einen schwarzbraunen Niederschlag ab. So vermochten 250 cc. reinen Alkohols mehr als 15 cc. $KMnO_4$-Dezinormallösung in der Siedehitze zu entfärben. Sicherlich muß mit dem Alkohol etwas vorgehen. Eine Oxydation zu Aldehyd ist zunächst zu erwarten.

Um darüber genaueres zu vernehmen, wurde ein HNO_2-haltiger Alkohol, der auch ammoniakalische Silberlösung zu reduzieren vermochte, mit Permanganatlösung versetzt und destilliert. Das Destillat erwies sich als frei von HNO_2; ammoniakalische Silberlösung wurde nicht mehr reduziert und auch Spuren anderer Säuren waren nicht vorhanden.

Bei der großen Reaktionsfähigkeit der Aldehyde sind natürlich verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Sicher ist nur, daß die Aldehyde vorübergehend als Zwischenprodukte auftreten.

1. Azetaldehyd, der fast immer als Verunreinigung im Alkohol vorhanden ist, und meist erst im Destillierapparat durch Berührung der Spiritusdämpfe mit Luft entsteht, vereinigt sich im Augenblick seines Entstehens mit Alkohol sehr leicht bei Gegenwart von Oxydationsmitteln und bei Siedetemperatur des Alkohols zu Azetalen $CH_3-CH\left\langle{OC_2H_5 \atop OC_2H_5}\right.$, welche gegen wässrige Alkalien bei Siedetemperatur beständig sind und deren Siedepunkt bei 103° liegt. Das Destillat kann Azetale enthalten unter Umständen.

2. Auch können Aldehyde sich weiter zu Essigsäure oxydieren, die wiederum mit Alkohol sich zu Essigsäureester vereinigen, deren Siedepunkt bei 77° C. liegt: Das Destillat kann Essigsäure oder Essigsäureester enthalten.

3. Es können sich aber auch Kondensationen abspielen, insbesondere die Aldolkondensation, die leicht in alkalischer Lösung vor sich geht und deren Produkte selbst wieder sehr reaktionsfähig sind.

4. Man könnte erwarten, daß bei Gegenwart von HNO_2 und Alkohol etc. bei Siedehitze Aldehyde sich oxydieren oder wenigstens nicht nebeneinander beständig sein sollten. Ich muß diese Frage offen lassen, will aber nur kurz darauf hinweisen, daß nach den Erfahrungen des „Schweiz. Vereins analyt. Chemiker“ [1]) zum:

Nachweis von Aldehyd:

a) für alle Fälle, in denen das Versuchsobjekt keine salpetrige Säure enthält, sich am besten die Reaktion von Windisch eigne, während

b) für alle Fälle, in denen das Versuchsobjekt salpetrige Säure enthält, genannte Amtsstelle die Reaktion mit schwefligsaurem Fuchsin empfiehlt.

Wenn die Destillation eines Preßalkohols mit $KMnO_4$ im Großen vorgenommen wird, so bleibt als Rückstand ein braunes, schmieriges Produkt, das beim Erkalten hart wird. Die Oberfläche ist dann schiefrig geblättert und glänzt wie Seide. Die Masse ist am ehesten mit Faserasbest zu vergleichen, sie ist aber spröde und brüchig. Ihre ganze Struktur ist schiefrig, die Farbe korkbraun. In Azeton fast vollständig löslich; Reaktion neutral; Stickstoffgehalt 8,16 %.

Da mit chemischen Mitteln ein einwandfreies Resultat nicht zu erreichen war, so wurde die Destillation noch mit einem Mittel versucht, von dem eine mehr physikalische Wirkungsweise erwartet werden konnte.

4. Destillation mit Holzkohle.

Es zeigte sich aber auch hier, daß ein mit Holzkohle behandelter Alkohol aldehydreicher wird. Es sind also auch hier chemische Vorgänge nicht ausgeschlossen. Die Oxydation geschieht sicher nur durch den in der Holzkohle eingeschlossenen und verdichteten Luftsauerstoff. Man müßte also, um eine Oxydation zu verhindern, die Kohle erst sorgfältig von Luft befreien. Dies könnte geschehen durch Ausdämpfen bei 1½—2 Atmosphären oder mit überhitztem Wasserdampf von 500—600°. So auch wird tatsächlich in der Praxis gebrauchte Holzkohle wieder belebt.

Bei Alkoholfabrikanten herrscht die Ansicht, daß der Aldehydgehalt des mit Holzkohle behandelten Sprits nur unerheblich größer ist als der nicht behandelte, wenn derselbe an sich schon aldehydarm war, während bei aldehydreicheren Spriten eine Filtration mit Holzkohle eine Abnahme des Aldehydgehalts bewirkt.

Aber auch die salpetrige Säure wird nicht vollkommen absorbiert. Um eine vollständige Absorbtion zu erreichen, mußte man sehr viel Holzkohlenpulver verwenden oder aber am Rückflußkühler eine Zeit lang kochen, was aber im Großen nicht anging.

Daß die Absorbtion so schlecht ausfiel, war wohl eine Folge der ungeeigneten Qualität der verwendeten Holzkohle. Eine gut absorbierende Kohle soll aus weichem, harzfreiem Holz bestehen. Sie soll möglichst leicht und porös und frisch ausgeglüht sein, in fest verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, um Gewichtszunahme zu verhindern. Eine solche Kohle war für meine Versuche nicht aufzutreiben. Die in Japan im Handel befindliche Kohle ist eine Hartholzkohle, die sich ihrer rauchfreien Eigenschaften wegen als Feuerungs- und Heizmittel dort einer ungemeinen Popularität erfreut. Für meine chemischen Zwecke war sie unbrauchbar. Ich sah mich genötigt, meine Versuche auf halbem Wege abzubrechen, da eine Weichholzkohle, wie mir versichert wurde, dort nicht erhältlich war.

[1]) s. ihr „Lebensmittelbuch“ 1909. Bern.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die gelatinöse Masse, die beim Alkohol-Verdrängungsprozeß in der Presse gelegentlich auftritt, besteht zum Teil aus „gequollener“, zum Teil aus „gelöster“ Nitrozellulose.

2. Wenn der Alkohol nach erfolgter Destillation Essigsäure oder salpetrige Säure enthält, so rührt dies von der Zersetzung gewisser Verunreinigungen der im Alkohol gelöst gewesenen Nitrozellulose her.

3. Es ist möglich, daß es sich dabei um Zellulosenitrite handelt. Auf jeden Fall sind es Verunreinigungen der Nitrozellulose, die durch den Kaltwasser-Waschprozeß allein nie vollständig entfernt werden können.

4. Die Entwässerung der Nitrozellulose durch Alkohol bedeutet so auch eine Art Stabilisation des behandelten Materials.

5. Die Versuche, mit chemischen Neutralisationsmitteln schon nach einmaliger Destillation ein säurefreies Destillat zu erhalten, haben zu keinem einwandfreien Resultat geführt.

6. Trotz aller Neutralisationsmittel entweicht bei der Zersetzung der Nitrozellulose ein Teil der Stickoxyde. Diese werden im Destillationsapparat von den Alkoholdämpfen mit fortgerissen und bei der Kondensation der letzteren in der Vorlage niedergeschlagen, so daß das säurehaltige Destillat erst neutralisiert und dann noch einmal destilliert werden muß.

7. Durch Zusätze wird die Löslichkeit einer Nitrozellulose stark beeinflußt.

8. Da sich jedoch nicht ermessen läßt, welche Wirkungen auf die Alkohollöslichkeit der Nitrozellulose bei späterer Verwendung des rektifizierten Alkohols die in diesen übergegangenen Teile der verwendeten Neutralisationsmittel und ihrer Reaktionsprodukte hervorbringen können, so empfiehlt es sich, der Ueberwachung des Trockenprozesses sowie der Rektifizierung des Alkohols ganz besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Die Fällbäder für die Herstellung von Viskoseseide.

Von Dr. Karl Süvern, Berlin-Lichterfelde.

Die nachfolgenden Zeilen bilden die Fortsetzung einer Arbeit, die in dieser Zeitschrift im Jahrgang 1912, Seite 444—446 veröffentlicht ist. Bei dem großen Interesse, welches der Viskoseseide noch entgegengebracht wird und bei den nicht immer klar zu Tage tretenden Unterschieden zwischen den einzelnen bekannt werdenden Verfahren dürfte eine Zusammenstellung wie die nachstehende unseren Lesern willkommen sein.



Laufende Nummer	Name und Ort	Patente	Inhalt
31	Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft, Radebeul.	Franz. Patent Nr. 446449, belg. Patent Nr. 247552, schweiz. Patent Nr. 60741.	Zellulosexanthogenat vom Molekularzustand C^{12} bis C^{18}, das man durch Stehenlassen gereinigter Viskose bei 15°C. während etwa 72 Stunden erhält, wird mit wässrigen Lösungen von Säuren oder Salzlösungen, die mit einer beliebigen Säure versetzt sind, bei Temperaturen bis 50°C. gefällt. Fällbad besteht z. B. aus gesättigter Natriumsulfatlösung, die mit 10% Schwefelsäure oder 3% Salzäure versetzt ist, oder aus gesättigter Kochsalzlösung, die mit Essig- oder Ameisensäure versetzt ist.
32	Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft, Radebeul.	Franz. Patent. Nr. 449536, brit. Patent 22436/1912, belg. Patent Nr. 250077, schweiz. Patent Nr. 61381.	Mit einem ersten Bade aus starken, verdünnten Säuren wie Schwefelsäure, Salz- oder Phosphorsäure wird ein wasserlöslicher Faden gefällt, der durch Behandlung mit z. B. Schwefelsäure von 4—10% in einem zweiten Bade in einen unlöslichen Faden übergeführt wird. Das zweite Bad kann auch aus Salzlösung, z. B. von Kochsalz, Natriumsulfat oder -bisulfat bestehen, der u. U. Mineralsäure zugesetzt ist. Das zweite Bad kann auch wegfallen, dann muß aus dem ersten Bad soviel Säure oder dergl. mitgenommen sein, daß das Alkali des Fadens allmählich neutralisiert und der Faden unlöslich wird.
33	Antoine Boisson.	Franz. Patent Nr. 16655, Zus. z. 436590, s. Kunststoffe 1912, S. 446, Nr. 26.	Als erstes Bad wird Ammoniumsulfat verwendet und als zweites Bad Salzsäure. Man kann das zweite Bad auch weglassen und mit einer Mischung von Säure und Salz arbeiten. Oder man arbeitet mit einer Mischung von Salzsäure und Natriumbisulfat. Oder man benutzt zwei ähnliche Bäder nach einander.
34	P. Girard Lyon.	Belg. Patent Nr. 247990.	Die rohe Viskose wird in ein erhitztes Metallsalzbad eingebracht, das gebildete Zellulosexanthogenat wird in ein saures Bad gebracht.
35	Fr. Küttner Pirna und P. Girard Lyon.	Belg. Patent Nr. 248154.	Als Fällbad wird ein Gemisch von Salzlösungen und Säuren benutzt.
36	Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft Radebeul.	Franz. Patent Nr. 451156, belg. Patent Nr. 251405, brit. Patent Nr. 27732/1912.	Viskoselösungen, denen geringe Mengen Ammoniak zugesetzt sind, oder in denen ein Teil des zur Herstellung dienenden Aetzalkalis durch Ammoniak ersetzt ist, werden durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Auch konzentrierte Salzlösungen in Gegenwart oder Abwesenheit von freier Säure dienen als Fällmittel.
37	Fr. Küttner Pirna.	Franz. Patent Nr. 451276, brit. Patent Nr. 27676/1912, belg. Patent Nr. 251829.	Heißes Fällbad aus fast gesättigter Lösung von Natriumsulfat und Natriumbisulfat, z. B. auf 50°C. erhitztes Bad aus 27% Natriumbisulfat und 12% Natriumsulfat. Die Fäden läßt man nach dem Fällen in einer wässerigen sauren Flüssigkeit rotieren, z. B. verdünnter Bisulfatlösung von etwa 7%.
38	Fr. Küttner Pirna.	Franz. Patent Nr. 453569, belg. Patent Nr. 353139.	Nach dem Fällen in einem Ammonsalzbade läßt man in einem zweiten Bade rotieren, welches aus einer wässerigen sauren Salzlösung, besonders Natriumbisulfat, besteht. Als zweites Bad kann auch eine beliebige organische Säure benutzt werden.
39	C. Shrager und R.-D. Lance.	Franz. Patent Nr. 453652.	Mit Metallresinaten, besonders Zink- oder Magnesiumresinat versetzte Viskose wird in üblicher Weise versponnen.
40	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Elberfeld.	Franz. Patent Nr. 454011, brit. Patent Nr. 2992/1913, belg. Patent Nr. 253454.	Lösungen von Säuren, deren Natronsalze zerfließlich sind, z. B. Milchsäure oder Glykolsäure werden zusammen mit Lösungen ihrer Natronsalze verwendet. Das Fällbad besteht z. B. aus 1 Liter gesättigter Natriumlaktatlösung und 140 g Milchsäure und wird bei 20—60° angewendet.
41	L. Leduc, H. Jacquemin und Société anonyme des Soieries de Maransart.	Franz Patent Nr. 454061, belg. Patent Nr. 253537.	Das Fällbad besteht aus anderen Salzen als Ammoniaksalz und einer anderen starken Säure als Schwefelsäure, z. B. 9 Litern konzentrierter Kochsalzlösung und 1 Liter konzentrierter Salzsäure. Statt des Kochsalzes können alle löslichen Alkalisalze verwendet werden, auch Erdalkali- und Schwermetallsalze. Das Fällbad wird nur schwach erhitzt. Durchnehmen der Fäden durch ein zweites Bad derselben Zusammensetzung entfernt die Verunreinigungen von den Fäden.
42	J.-E. Brandenberger. Thaon-les-Vosges (Frankr.)	Franz. Patent Nr. 457633.	Als Koagulierungsmittel wird Kohlensäure, z. B. Feuergase, verwendet. Das ausgeschiedene Xanthat wird durch Dämpfen regeneriert.
43	Fr. Steimmig.	Franz. Patent Nr. 458979.	Das Fällbad besteht aus Lösungen neutraler Salze mit einer gewissen Menge Ammoniaksalz, z. B. aus einer konzentrierten Kochsalzlösung mit 10% Ammoniumsulfat. Das Bad bleibt dauernd alkalisch. Auch Glaubersalz, Chlormagnesium oder Chlorkalzium können als neutrale Salze verwendet werden. Reduzierende Salze oder Oxydationsmittel können zugesetzt werden.
44	B. Borzykowski, Charlottenburg.	Brit. Patent Nr. 12090/1913.	Bädern aus Alkalichloriden, Sulfaten oder dergl. in neutralen oder sauren Lösungen werden organische Nitrosobasen wie Nitrosodimethyl- oder -diäthylanilin zugesetzt. Ein Bad besteht z. B. aus 15 Teilen Kochsalz, 100 Teilen Wasser, 10 Teilen Ammoniumsulfat und 0,5 Teilen p-Nitrosodimethylanilin. Die Fäden werden nachbehandelt mit Ammoniumsulfat- und Natriumsulfidlösung.



Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen).

Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch-Berlin. (Fortsetzung.)

Erfinder, bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Karl Schnetzer in Aussig a. E.	D. R.-Patent Nr. 193837 (11. V. 06.) und Nr. 200012 (18. X. 07.), österr. Patent Nr. 53919	Gemisch von Antimonoxysulfid mit einem trocknenden Oel, ev. wird noch Wachs, Ceresin, Paraffin u. dgl. zugesetzt. Tränkungsmittel für faserige Hüllen von elektrischen Leitungsdrähten.
Dr. E. Trainer in Langen (Hessen)	D. R.-Patent Nr. 197195 (20. II. 06.)	Sulfitzelluloseablaugen werden mit Säuren und ev. Aldehyden unter Druck behandelt = Isoliermasse.
Valent. Allut Noodt in Hamburg	D. R.-Patent Nr. 199020 (16. IV. 07), österr. Patent Nr. 41183	Holzkohlenteilchen in Blatt- oder Spanform werden mit einem Bindemittel zusammengepreßt.
F. Kathe	D. R.-Patente Nr. 201214 und Nr. 216215	Frisch gefälltes oder getrocknetes Kasein wird mit konzentrierter Schwefelsäure oder Erdalkalichloriden, Erdchloriden od. Schwermetallchloriden zu einem zähen Schleim vereinigt, der ausgewaschen und unter Zusatz von Wasser, Glyzerin oder Alkoholen gepreßt und mit Formaldehyd gehärtet wird = Hartgummiersatz.
Chem. Fabrik Liegnitz. Meusel & Co. in Liegnitz	D. R.-Patent Nr. 201966 (24. II. 07.)	Fettes Oel (Leinöl) wird unter Zusatz von metallischem Magnesium oder Eisen in feinst verteilter Form erhitzt = Isolierstoff.
Dr. E. Trainer in Langen (Hessen)	D. R.-Patent Nr. 202132 (9. V. 07.), Zusatz zu Patent Nr. 197195	Das mit Säuren oder Aldehyden oder beiden aus Sulfitzellstoffablaugen erhaltene Produkt wird entwässert und ev. unter Minderdruck erhitzt = Isoliermasse.
Ludwig Grote in London	D. R.-Patent Nr. 215682 (5. IX. 07.)	Geschwefelte Kohlenwasserstoffe, Pech und Füllmittel werden mit mit Erdalkalichloriden vorbehandelter Stärke vermischt = Hartgummiersatz.
Kabelwerk Rheydt A. G. in Rheydt	D. R.-Patent Nr. 218196 (8. XI. 08.)	Gemenge von neutralem od. basischem Bleichromat mit einem Sauerstoff aufnehmenden Oel = Isoliermaterial.
Clasen & Stück in Hamburg	D. R.-Patent Nr. 221674 (20. III. 09.)	Wasser, Bolus (od. Kieselgur), Kreide, Bernsteinlack, Silberglätte, Mangansikkativ, Glyzerin u. event. Lithopon werden bei gew. Temp. mit einem erhitzten Gemenge von Schmierseife u. Leinöl zusammengebracht = Wandbekleidungsmasse.
Georg Heinrich Friedrich Pape in Hemelingen b. Bremen	D. R.-Patent Nr. 227344 (20. XII. 08.)	Hochmoortorf (Torfmehl. Torfstreu) wird mit Pulver von Asbest oder asbestähnlichen Stoffen innig durchgearbeitet. Das fertige Produkt, die Torfwolle, eignet sich als Isoliermasse.
Sally Lissauer in Schöneberg-Berlin	D. R.-Patent Nr. 228706 (22. VI. 09.)	Kieselgur, wolframsaures u. phosphorsaures Natrium, Dextrin sowie Wasserglas und Asphalt innig gemischt = Isoliermaterial.
Max Walther in Köln a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 231147 (3. III. 09.)	Asbest, Talkum, Graphit, Kompositionsmetall, animalische u. mineralische Fette u. Oele werd. hoch erhitzt = Dichtungsmaterial.
Patrice Cramer in Amsterdam	D. R.-Patent Nr. 242059 (6. III. 09.)	Durch Erhitzen gereinigter Asphalt wird bei einer oberhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur mit Petroleum, Tonerdeazetat, Alkali, Harz u. vegetabilischem (oxydiertem) Oel gemischt und mit Schwefel vulkanisiert = Elastisches Isoliermaterial.
Rudolf Reinecke in Frankfurt a. M. und Metall- und Isolier-Werke G. m. b. H.	D. R.-Patent Nr. 259787 (27. I. 12)	Eine leimartige Masse wird aus Gummiabfällen und einem geeigneten Oel hergestellt, dann der Leim mit Füllstoffen (Schieferleim, Ledermehl usw.) und Oel und Schwefel gemischt und vulkanisiert, alsdann mit Kautschuksurrogaten (Guagule, Creeps, Balata), Harzen, Wachsen und Schwefel gemischt und das Ganze nochmals vulkanisiert = Hartgummiersatz.
Alfonso A. Maglaughin in Coldwater (Mich.)	Amerik. Patent Nr. 163221	Gemisch von Kohlenteer, Harz, Koks u. Kautschuk = Isoliermasse.
Edgar Everhart in Hoboken	Amerik. Patent Nr. 227352	Gemisch von Harz od. Lack, Asphalt, Kohlenteer od. Pech, Holzkohlenpulver und Kieselgur = Isoliermasse.
John van Winkel und Felix Donnelly in Jersey	Amerik. Patent Nr. 228005	Gemisch von Teer, Pech, Talg und Pottasche = Isoliermasse.
Thomas J. Mazzalt in Reading (Mass.)	Amerik. Patent Nr. 243782	Gemisch von Kautschuk, Graphit und Antimonsulphid = Isoliermasse.
F. W. Schroeder in New-York	Amerik. Patent Nr. 251473	Gemisch von Leim, Mastix, Dextrin, Asbest, Chromalaun, Eisenchlorid und Glyzerin = Isoliermasse.
W. C. Callender in London	Amerik. Patent Nr. 264821	Asphalt oder Bitumen, Kautschuk oder Rückstand eines vegetabilischen Oeles u. Schwefel werden im Gemisch vulkanisiert = Isoliermasse.
R. S. Waring und J. B. Hyde in New-York	Amerik. Patent Nr. 267045	Destillate der Petroleumrückstände außer Paraffin werden gemischt mit Ton, Pülpe u. dgl. = Isoliermasse.
R. S. Waring in Pittsburg	Amerik. Patent Nr. 267046 (10351)	Flüss. Petroleumdestillate werden mit harzigen oder bituminösen Substanzen gemischt und mit Ton, Kalk, Pülpe o. dgl. = Isoliermasse.
John F. Martin in Chicago	Amerik. Patent Nr. 274622	Gemisch von Marmorstaub, Gips und Leim = Isoliermasse.
John Greives in Paterson (N. J.)	Amerik. Patent Nr. 278536 und Nr. 291717	Gemisch von Harz mit Kalk oder einem natürl. Magnesiumsilikat (Talk, Seifenstein) = Isoliermasse.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
John F. Martin in Chicago	Amerik. Patent Nr. 282914	Gemisch von Asphalt und Marmorstaub = Isoliermasse.
J. M. Hammil in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 286922	Gemisch von mineralischer Pülpe, Mehl und faserigem Stoff = Isoliermaterial.
John Greives in Paterson (N. J.)	Amerik. Patent Nr. 291716	Gemisch von kaustischem oder hydratisiertem Kalk und Harz = Isoliermasse.
John Greives in Paterson (N. J.)	Amerik. Patent Nr. 291718	Gemisch von Marmor mit Harz und ev. Asbest = Isoliermasse.
J. H. Page in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 297626	Gemisch von Bleioxyd und Glyzerin = Isoliermasse.
D. H. Dorsett in Chicago	Amerik. Patent Nr. 298072	Gemisch von Kohlenteer, Paraffin, Sand u. Kohleasche und Asche = Isoliermasse.
W. S. Grubb in Barabao (Wis.)	Amerik. Patent Nr. 302630	Gemisch von Kaolin, Salz, Kalk, Haare und Jute sowie Wasser = Isoliermasse.
J. S. Briean in Berlin (N. J.)	Amerik. Patent Nr. 302823	Gemisch von Holzbrei, Hornblende, Flachs oder Jute und Weizenmehl = Isoliermasse.
Ch. G. Muskat in Milwaukee (Wis.)	Amerik. Patent Nr. 304020	Gemisch von Rizinusöl, Kopalharz und pulverisiertem Schiefer = Isoliermasse.
J. A. Fleming in London	Amerik. Patent Nr. 319084	Vegetabilische Fasern (Holz) werden fein zerkleinert, getrocknet und imprägniert mit einem Gemisch von geschmolzenem Bitumen oder Asphalt mit Magnesiasilikat, Kalziumsilikat, Eisensilikat od. Tonerdesilikat und Harz = Isoliermasse.
J. B. Williams in Fremery (Oakland)	Amerik. Patent Nr. 10846 (335495)	Gemisch von Guttapercha, Kautschuk, Kolophonium, Dammargummi, Paraffinöl und Kieselsäure = Isoliermasse.
E. D. Kendall in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 339787	Gemisch von Wachsspänen, Chicle, Schwefel u. Oel = Isoliermasse.
J. Forttrell in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 344823	Leinöl, Bleispäne, Zinkoxyd, Terpentin, Kopal und Sandarak gemischt = Isoliermasse.
R. Alexander in Washington	Amerik. Patent Nr. 351611	Mineralholz oder Glasflocken und Zement oder Kalziumkarbonat werden mit Asphalt, Petroleumrückständen o. dgl. gemischt Isoliermasse.
H. W. Merrit in Somerville	Amerik. Patent Nr. 366336 und Nr. 366337	Gemisch von Kalk, Feuerbalsam, Asbest, Zucker, Oxalsäure und Wasser ev. unter Zusatz von Natriumsilikat = Isoliermasse.
Ch. T. Lee in Boston	Amerik. Patent Nr. 386925	Textilgewebe, bedeckt mit zerkleinertem Glimmer und Leim o. dgl. = Nichtleitende Körper.
A. Poitevent in Gaineswill (Miss.)	Amerik. Patent Nr. 393029	Gemisch von Kalk, Terpentin u. Fichtenteer = Isoliermasse.
Alfonso de Figanierè in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 401014	Gemisch von pulverisierter Kohle, Kalk und Pech = Isoliermasse.

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
F. Marquard in New-York	Amerik. Patent Nr. 407938, brit. Patent Nr. 12046/1889	Rosenholzmehl, Extrakt von Campecheholz, Kaliumbichromat, Eisensulfat und Eiweißsubstanz sowie ev. vegetabilische Fasern werden gemischt = Isoliermasse.
J. Williams in San Franzisko	Amerik. Patent Nr. 420648	Gemisch von Kautschuk, Paraffin, Harz und event. Schwefel sowie Sand = Isoliermasse.
J. F. Munsie in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 426202	Papierbrei, widerstandsfähige Erde und ein unentzündbares Bindemittel = Isoliermasse.
J. L. Stillmann in Fresno (Kal.)	Amerik. Patent Nr. 427928	Bienenwachs, Talg, Holzkohle, Glyzerin, Salz, Teer, Seife und Cayennepfeffer werden gemischt = Isoliermasse.
J. Rabinowicz in Schenectady (N.-Y.)	Amerik. Patent Nr. 433215	Weinsäure, Gilsonit, Metallsalz und Pech werden gemischt = Isoliermasse.
J. W. Easton in New-York	Amerik. Patent Nr. 436733	Seifenstein, wasserdichtes Material und eine faserige Substanz = Isolierstoff.
F. L. Rawson in London	Amerik. Patent Nr. 437044	Hydraulisch. Zement wird imprägniert mit Schweröl oder einer harzigen Substanz = Isolierkörper.
E. G. Wright in Kansas	Amerik. Patent Nr. 446502	Petroleum, Talg, Kreide, Holzteer und Paraffinwachs = Isoliermasse.
F. Sprinkmann in Milwaukee	Amerik. Patent Nr. 445358	Kaolin, gemahlene Holzfasern = Isoliermasse.
M. H. Devey in Chester	Amerik. Patent Nr. 490641	Schlackenmehl, Glas, gekocht. Leinöl, Schellack und Paraffin = Isoliermasse.
J. Hoffmann in Schenectady (N.-Y.)	Amerik. Patent Nr. 505916	Asbest wird mit Asphalt, Bienenwachs, Schellack und ev. Eiweiß imprägniert = Isoliermasse.
E. Thomson in Swampscott	Amerik. Patent Nr. 508653	Papierblättern wird kieselsäurehaltiges od. erdiges Material beigegeben = Isolierstoff.
A. F. Teumerholm u. Ch. F. Petersen in Schenectady (N.-Y.)	Amerik. Patent Nr. 522242	Glimmerplatten werden mit Gummi oder Harz in der Hitze überzogen = Isolierkörper.
J. L. Truslow jr. in Sunmit (N. J.)	Amerik. Patent Nr. 522745	Gemisch von gemahlenem Kork, Kieselgur und Harz = Isoliermasse.
D. Macfarlan in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 526721 und Nr. 526722	Gemisch aus Asbest, Graphit, einem Bindemittel und ev. Asphalt oder Teer und Aluminiumchlorid = Isoliermasse.
O. Steles in Omaha (Nebr.)	Amerik. Patent Nr. 528744	Gemisch von Asbest, Alkohol, Schellack, Glimmer und ev. Alaun = Isoliermasse.
A. C. Thompson in St. Louis	Amerik. Patent Nr. 537321	Gemisch von Alkohol, Schellack, Asbest, Kreide, Tolubalsam und Glimmer = Isoliermasse.
J. W. Kidwell in Washington	Amerik. Patent Nr. 538614, brit. Patent Nr. 8537/1895	Titanmineralien, Kohlenwasserstoff und Kieselsäure = Isoliergemisch.
A. Gentzsch in Wien	Amerik. Patent Nr. 538828	Oele oder Fette werden unter Zusatz von Magnesium- od. Kalziumkarbonat eingedickt = Isoliermasse.

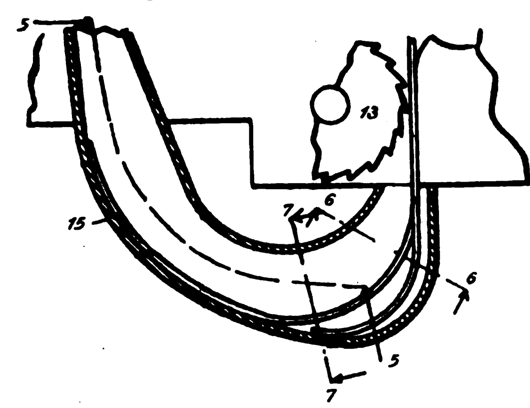
Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
F. S. Randall in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 540687	Gestreckte Fasern werden zum isolierenden Ueberzug für Drähte verwendet.
S. Heimann in New-York	Amerik. Patent Nr. 547120	Asbest, Glas, Kautschuk, Harzöl, Mirbanöl, Rizinusöl und Zelluloidlösung werden gemischt = Isoliermasse.
R. N. Pratt in Hartford (Conn.)	Amerik. Patent Nr. 551230	Hartkautschuk, Glimmer und Asbest = Isoliergemisch.
Ch. W. Jefferson in Schenectady (N.-Y.)	Amerik. Patent Nr. 563716 und Nr. 563379, brit. Patent Nr. 6048/1895	Gemisch von Asbest o. dgl., Glimmer u. Guttapercha = Isoliermasse.
L. Honig in St. Louis	Amerik. Patent Nr. 568683, brit. Patent Nr. 23868/1896	Gemisch von Alkohol, Schellak, Asbest, Glyzerin, Leim u. Weizenmehl = Isoliermasse.
J. Gray u. Ch. H. Cas in South-Manchester	Amerik. Patent Nr. 589256	Holzbrei wird in einem Bad von geschmolz. Schwefel erhitzt und abgekühlt = Isoliermasse.
Frank E. Hall in Wollaston (Massachusetts)	Amerik. Patent Nr. 597357	Gemisch von Ultramarinblau, Asbest, Kautschuk und ev. Zink, Schwefel und Pariserweiß = Dampfdichtungsmittel.
J. de Long in New-York	Amerik. Patent Nr. 622450	Gemisch von Katzenhaaren, gemahlen. Getreidehülsen, gemahlenem Maismark, Juteabfällen u. Mineralwolle = Wärmeschutzmassen.
William Borrowe und John Lumley in San Franzisco	Amerik. Patent Nr. 629102	Auf die zu isolierenden Heizrohre wird ein Gemisch einer erdigen Substanz (Magnesia, Asbest, Kieselgur) mit einem faserigen Material gebracht.
Alexander Imschenetzky in St. Petersburg	Amerik. Patent Nr. 629567	Wasserglas mit wenig Säure versetzt und dann mit dem kolloidale Kieselsäure enthaltenden Gemisch Asbest imprägniert = Isoliermaterial.
Emil Rueff in New-York	Amerik. Patent Nr. 630115	Kalzinierter Magnesit wird mit Fasermaterial gemischt, mit Kohlenoxyd behandelt und erhitzt = Isoliermasse.
L. Pirwitz u. W. Behr in Hannover	Amerik. Patent Nr. 641923	Gemisch von Kalziumkarbonat, Manganchlorid, Chlorkalzium und Federn = Isoliermasse.
George Bestwick in Patricroft (Engl.)	Amerik. Patent Nr. 648339, brit. Patent Nr. 17877/1899	Corozonuß wird mit Chlorkalzium behandelt, pulverisiert und gemischt mit Baumwollsamen und einer aus dem Star- oder Jellyfisch gewonnenen Flüssigkeit = Rohrisoliermasse.
Charles W. Jefferson in Schenectady (N.-Y.)	Amerik. Patent Nr. 687531 und Nr. 687532	Isolierplatten für elektrische Zwecke werden hergestellt aus zerkleinertem, nicht brennbar. Material (Glimmer) u. einem härtendem Bindemittel.
George Kelly in Mineralpoint	Amerik. Patent Nr. 688420	Aus Papierbrei und Mineralwolle werden Isolierkörper hergestellt.
J. M. Ancira in New-York	Amerik. Patent Nr. 688813	Man mischt eine organische Fasersubstanz (Baumwolle) mit Kalk und Milch = Isoliermasse.
H. N. Potter in Göttingen	Amerik. Patent Nr. 694989	Gemisch von Seifenstein, Talkpulver, Wasser und Traganth = Isoliermasse.
O. T. Hungerford in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 695726	Cemisch von Kieselsäure, Harz, Harzöl und Papier = Isolierstoff.
J. Kitsee in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 703135	Schwefel enthaltende Zelluloselösung = Isoliermittel.
J. A. Heany in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 703198, brit. Patent Nr. 17746/1902 u. Nr. 27786/1902	Eiweiß- od. Gelatinepaste wird mit Kalk und mit mit chemischen Salzen imprägniertem Asbest gemischt = Isolierstoff.
J. A. Heany in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 703199, brit. Patent Nr. 17745/1902	Asbest wird mit einem Gemisch eines Oels mit Metalloxyden imprägn. = wasser-, säure- und feuersicherer Ueberzug für Leiter.
H. Biehn in Ofenpest	Amerik. Patent Nr. 724079	Gemisch von pulverisiert. Kalk o. dgl. und Bitumen = Isoliermasse.
V. de Karavodine in Paris	Amerik. Patent Nr. 724882	Man mischt Harze od. Oele mit gepulvertem Schwefel und indifferenten Stoffen, erhitzt, kühlt ab und preßt = Isoliermasse.
J. A. Heany in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 740131	Asbest, Füllstoffe u. eine leimartige Substanz = Isolierstoff.
C. Jung und A. Kittel in Wien	Amerik. Patent Nr. 742997	Gemisch von Kasein, Oel und Schwefel und event. Gummi wird vulkanisiert = Isolierstoff.
G. T. Pratt in Westbrook	Amerik. Patent Nr. 743031	Lederbrei wird mit Sulfitzellstoffbrei u. Mineralwachs, Harz und Alaun gemischt = Isolierstoff.
W. O. Emery in Crawfordsville	Amerik. Patent Nr. 748270	Gemisch von Asphalt, Kalziumsilikat und Kalziumaluminat = Isoliermasse.
Benjamin Fulton Gardner in Chicago	Amerik. Patent Nr. 782232	Vulkanisiertes und karbonisiertes Gemisch von Graphit, Karborundum, Schwefel und Kautschuk oder Guttapercha = Isoliermasse.
W. L. R. Emmet in New-York	Amerik. Patent Nr. 803816	Gemisch von Asbest und oxydiertem Leinöl = Isoliermasse.
G. H. Rupley in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 806577	Partielle Verseifung von Leinöl mit Zinkoxyd o. dgl. = Isolierstoff.
Willis R. Whitney in Boston u. Ralph C. Robinson in Schenectady (N.-Y.)	Amerik. Patent Nr. 806608	Kalk (Kalziumhydrat) u. faseriges Material werden trocken gemischt, dann mit Wasser plastisch gemacht, geformt, in eine Alkalikarbonatlösung gebracht u. endlich erhitzt = Isolierkörper.
Ch. C. Hall in Alexandria (Ind.)	Amerik. Patent Nr. 811778	Gemisch von Asbest und gemahlener Holzpülpe = Isoliermasse.
Johann Billwiller in Goldach (Schweiz)	Amerik. Patent Nr. 831321	Vegetabilische Fasern, Glimmer und Magnesia (als Bindemittel) werden vereinigt = Isolierkörper.
Ch. Clément in Vallorbe (Schweiz)	Amerik. Patent Nr. 833580	Gemisch von Asbest, Kalziumsulfat, Wasser, Pech und Schwefel = Isoliermasse.
G. G. Rupley in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 835327, brit. Patent Nr. 4925/1906	Glyzerinfreies Oel wird mit einem Füllstoff gemischt = Isoliermasse.
George Kelly in Hinsdale (Illinois)	Amerik. Patent Nr. 835685	Fasermaterial, Zinkoxyd, Kautschuk und Schwefel werden gemischt und dann vulkanisiert.

(Schluß folgt.)

Patent-Bericht.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. Nr. 265218 vom 14. I. 1911. William Webster in London (Ontario, Canada). Federkiel-Richtvorrichtung an Maschinen zur Herstellung künstlichen Fischbeins aus Federkielstreifen. Diese Richtvorrichtung kennzeichnet sich dadurch, daß zum Verschieben der hochkant übereinanderliegenden (hochkant überlappten) Federkielhälften einer und derselben Trennungsmesserseite in die Lage flacher Ueberlappung die gebogenen Ab-



lenkungskammern 15 für die Federkielhälften bei einer lichten Höhe an der Eintrittsstelle der Kiele von der doppelten Kielstreifenbreite eine Ablenkungswand von so starker Krümmung haben, daß der voraneilende Kielstreifen sich in der vorgeschobenen Lage von der Krümmungswand mehr abhebt als der Vorderteil der nacheilenden Kielhälfte, so daß dessen Spitze im Krümmungsbogen, zunächst unter Beibehaltung ihrer höheren Lage, in eine Ebene hinter der des anderen Kielteiles tritt und daß dann durch Annäherung der ebenen Kammerwände bis auf eine Kielstreifenbreite die so gestaffelten Federkielstreifenenden in die gewünschte flach überlappte Lage nebeneinandergeführt werden. H.

D. R.-P. Nr. 265447 vom 26. IV. 1912. Felten & Guilleaume Carlswerk Akt.-Ges. in Mülheim a. Rhein. Verfahren zum Vulkanisieren der inneren Gummiauskleidung von Röhren und anderen Hohlkörpern. Beim Verfahren zum Vulkanisieren der inneren Gummiauskleidung von Rohren und anderen Hohlkörpern, bei dem die Vulkanisation durch in den Hohlkörper geleiteten Dampf bewirkt wird, wird vor dem Erhitzen kaltes Preßgas in den Hohlkörper eingeführt, das die Gummischicht fest an die Wandung preßt, und dessen Druck höher ist, als die Spannung in den kleinen Lufteinschlüssen, oder den zur Vergasung neigenden Bestandteilen in der Mischung. Dieser Druck wird aufrechterhalten, während allmählich Dampf eingeleitet wird, so daß merkliche Blasen gar nicht erst auftreten können und bereits vorhandene Lufteinschlüsse auf ein unschädliches Mindestmaß beschränkt bleiben, bezw. ihre Ausdehnung unterdrückt wird. Um auch eine etwaige Blasenbildung nach Ablassen des Dampfes, bevor der Gummibelag vollständig erstarrt und erkaltet ist, zu verhindern, wird derselbe allmählich wieder, ebenfalls unter Aufrechterhaltung des Druckes, durch kalte Preßluft verdrängt, die so lange in dem Hohlkörper belassen wird, bis völlige Erkaltung und Erstarrung des Gummibelages eingetreten ist. H.

D. R.-P. Nr. 265551 vom 21. V. 1911. Electro-Chemical Rubber and Manufacturing Company in New Jersey, Engl. Schicht zum Verbinden von Kautschuk mit Metallen. Es wurde herausgefunden, daß unter Verwendung von Antimon eine feste innige Verbindung zwischen Kautschuk und Metall erzielt werden kann, wenn Antimon nicht allein, sondern in einer Legierung, und zwar in Verbindung mit Kupfer und Zink, Verwendung findet. Für die meisten Handelssorten von Kautschuk ist folgendes Mengenverhältnis zwischen diesen Metallen zweckmäßig: 52 Teile Kupfer, 28 Teile Zink, 3 Teile Antimon. Die Verbindung des Gummis mit einer Unterlage aus solcher Legierung geschieht wie folgt: Zunächst wird die Metalloberfläche mit Hilfe von Schmirgelscheiben oder auf sonstige Weise gründlich gereinigt. Dann wird der Gummi in unmittelbare Berührung mit dem Metall gebracht, mit ihm in einen Vulkanisierapparat getan und bei einer Temperatur von etwa 120 bis 150° C. auf dasselbe aufvulkanisiert. Wo der Gummi mit anderen Metallen als mit der genannten Legierung verbunden werden soll, kann man zweckmäßig das betreffende Metall an der mit dem Gummi zu verbindenden Stelle mit einer aus dieser Legierung bestehenden Schicht überziehen und dann den Gummi in der beschriebenen Weise mit dieser Schicht verbinden. Das Ueberziehen des Metalles mit der Legierung geschieht am besten auf galvanischem Wege. H.

D. R.-P. Nr. 265740 vom 15. X. 1912. F. O. Estermann in Rottweil, Württ. Verfahren zur Herstellung festhaftender Ueberzüge von Kautschuk auf Gegenständen aus Eisen oder Stahl. Das Verfahren besteht darin, Eisen- oder Stahlgegenstände derart mit bekannten Mitteln zu behandeln, daß die Oberfläche dieser Gegenstände selbst in eine Eisenoxydschicht umgewandelt wird, worauf das Aufbringen und die Vulkanisation des Kautschuküberzuges in bekannter Weise erfolgt. Das Verfahren kann beispielsweise folgendermaßen ausgeführt werden. Stahlband wird durch verdünnte Schwefelsäure hindurchgeführt, die die Oxydschichten ablöst. Zieht man dann das Stahlband durch aufeinandergepreßte Filzstreifen, so werden die Oxyde und der Schmutz entfernt. Zum Abwaschen etwa mitgeführter Schwefelsäure dienen dann Gefäße, durch die das Band hindurchläuft. Hierauf gelangt das Stahlband in eine Lösung von Eisenoxydulsulfat und Chlorammonium, die elektrolysiert wird. Die Elektroden werden von dem langsam durch das Rad gezogenen Stahlbande, das durch eine Schleiffeder mit der Stromquelle in Verbindung steht, und von Walzeisen gebildet. Das Band wird dann in einem mit profilierten Walzen ausgestatteten Kalander mit auf Zinnfolien plattierter Gummimischung umpreßt und schließlich vulkanisiert. Die weitere Verarbeitung, namentlich das Pressen zwischen Zinnfolien, ist die gleiche wie bei der bekannten Hartgummikammfabrikation. H.

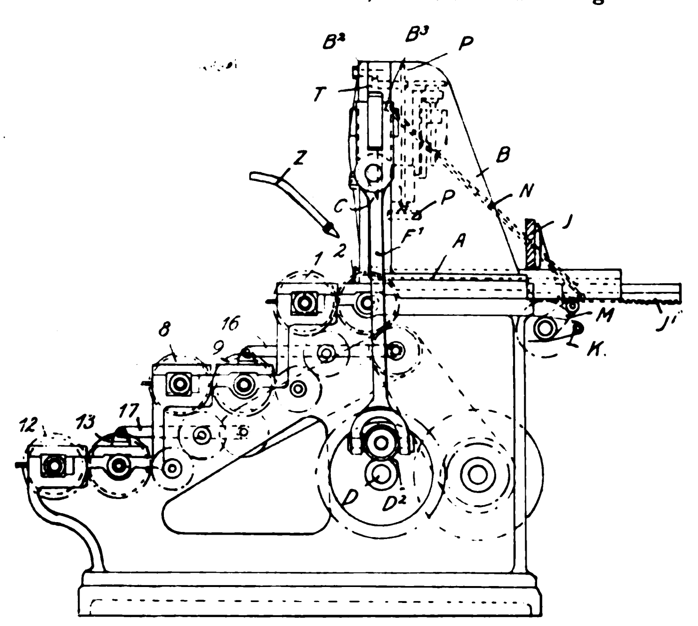
D. R.-P. Nr. 265973 vom 13. VII. 1912. Raimund Zeise in Herschdorf bei Königsee, Thür. Verfahren zum Auftreiben von Vogelfederkielen. Aus Vogelfederkielen konnten bisher Pinselstiele nur in der Größe hergestellt werden, als es die untere Weite des Kielstückes zuläßt. Durch das Verfahren nach der Erfindung wird das Kielstück der hierzu geeigneten Vogelfedern, insbesondere der Putenfedern, um ein beliebiges Stück, soweit es die Kielwandung aushält, aufgetrieben bezw. aufgebaucht, so daß sich Pinselstiele von 10 bis 20 mm Dicke herstellen lassen. Das Verfahren besteht darin, daß das Kielstück nach dem Reinigen und Abschleißen durch Kochen in Wasser erweicht und durch die hierbei sich ausdehnenden Gase im Hohlraum des Kielstückes um ein bedeutendes Stück aufgetrieben wird. Die aus diesen aufgetriebenen Federrippen mit Hilfe verschiedener Verschönerungsverfahren und Vorrichtungen zum Geraderichten der Rippen hergestellten Pinselstiele haben den Vorzug großer Leichtigkeit und Handlichkeit und ersetzen solche aus Holz oder Metall bis zur vorgenannten Stärke. Der genaue Herstellungsvorgang ist folgender: Nachdem die Putenfedern in der bekannten Weise gereinigt und abgeschleißt sind, werden die so erhaltenen nackten Rippen eine bis drei Stunden lang im Wasser gekocht. Während dieses Kochprozesses werden die Kielstücke, die an der Kielmündung geschlossen sind, also den sich im Kielhohlraum befindlichen Gasen keinen Ausweg bieten, aufgetrieben. Der Natur der Kiele entsprechend ist die Auftreibung verschieden, und um sie in möglichst gleiche Weiten zu bringen, werden Metallhülsen verwendet, die vor dem Kochen über die Kielstücke geschoben werden (vgl. Fig.). Diese Hülsen verschließen gleichzeitig etwa offene Kielmündungen und sind hierzu mit einem Ansatz versehen, welcher auf die konische Kielmündung geschraubt wird. Ferner hält die schwere Metallhülse die Rippen unter Wasser. H.

D. R.-P. Nr. 266153 vom 26. V. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren, um das Klebrigwerden bzw. Verharzen der durch Polymerisation von Butadien, seinen Homologen und Analogen erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern. (Zusatz zum Patent 264820). Es wurde gefunden, daß gerbstoffartige Produkte, wie Tannin, wenn sie den oben erwähnten Substanzen in geringer Menge zugesetzt werden, eine ähnliche Wirkung ausüben. Der Vorteil gegen das Verfahren des Hauptpatentes besteht darin, daß so die meist giftigen basischen Agenzien durch harmlose Stoffe ersetzt werden können. Beispiel. 100 Teile durch Erhitzen von β-γ-Dimethylerythren erhältliches kautschukartiges Produkt werden mit 3 Teilen Tannin auf der Walze innig durcheinander gemengt. Die gewonnenen Felle zeigen eine gute Haltbarkeit an der Luft. K.

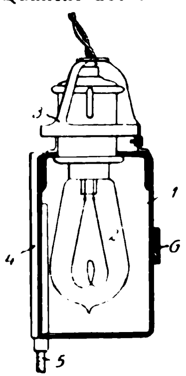
Britisches Patent Nr. 37 vom Jahre 1913. J. Donnelly in London. Verfahren und Maschine zum Bearbeiten von Rohkautschuk. Das Verfahren besteht darin, daß Rohkautschukblöcke in Platten geschnitten werden, die unmittelbar hierauf gewaschen und ausgewalzt werden. Bei der Maschine ist in Führungen B^2, B^3 zwischen Böcken B ein Messer C angeordnet, das durch Stangen F^1 mit Kurbel D^2 verbunden ist, so daß das Messer bei Drehung der Kurbelwelle D auf- und abwärts bewegt wird. Durch schräge Schlitze im Messerbalken, in denen an den Führungen B^2, B^3 gelagerte Rollen laufen, wird das Messer seitlich verschoben, so daß ein ziehender Schnitt erhalten wird. Um diese Verschiebung zu ermöglichen, sind in den Messerantrieb Gelenke eingeschaltet. Hinter dem Messer befindet sich ein Druckstück P, das an zwei in Lagern vertikal geführten Stangen P^1 sitzt, auf welche Schraubenfedern auf-



gereiht sind, die das Druckstück beständig nach unten drücken, so daß es den auf dem Tisch A liegenden Kautschukblock festhält. An den Stangen P¹ sind verstellbare Rollen T angeordnet, gegen welche der Messerbalken im letzten Teil seines Aufwärtshubes trifft und somit das Druckstück P von dem Kautschukblock abhebt. Unmittelbar hierauf wird eine Kette N angezogen, welche den Messerbalken mit einem Schalthebel M verbindet, das Schaltrad wird gedreht und

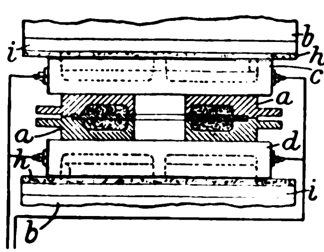


ebenso ein auf der Schaltradachse sitzendes Zahnrad K, das in eine Zahnstange J¹ eingreift. Diese trägt eine Platte J, gegen welche sich der Kautschukblock legt, beim Drehen des Rades K wird daher der Block um einen gewissen Betrag vorgeschoben. Infolgedessen schneidet das Messer beim nächsten Abwärtsgange eine neue Platte vom Block ab. Währenddessen fließt aus einem Rohr Z Wasser auf den Kautschuk. Die abgeschnittene Platte fällt auf ein Walzenpaar 1, 2, das unterhalb des Messers angeordnet, mit geriefelten Walzen ausgestattet ist und als Waschwalze dient. Unter den Walzen 1, 2 befindet sich ein Förderband 16, das den gewaschenen Kautschuk über ein zweites Walzenpaar 8, 9 befördert, von dem er durch Förderband 17 zu den glatten Walzen 12, 13 gelangt. Durch diese Bearbeitung soll die Qualität des Kautschuks wesentlich verbessert werden. H.



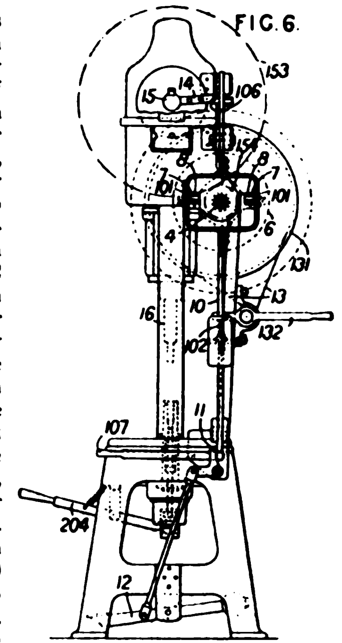
Britisches Patent Nr. 1579 vom Jahre 1913. Béla Kisshazy in Miskolcz (Ungarn). Elektrische Vulkanisiervorrichtung. Ein dünnwandiger Behälter 1 ist oben offen, so daß eine elektrische Glühlampe 2 eingebracht werden kann, deren Schirmhalter 3 an dem Behälter befestigt wird. Die Behälterwand 4 ist konkav ausgestattet entsprechend der Form der in erster Linie zu vulkanisierenden Radreifen. Mit dieser Wand wird die Vorrichtung gegen den Gegenstand gepreßt, wozu ein Bügel 6 vorgesehen ist. In der Nähe der Wand 4 befindet sich ein Thermometer 5. H.

Britisches Patent Nr. 8554 vom Jahre 1912. Thomas Gare in Birmingham. Verfahren und Vorrichtung zum Umformen von vulkanisiertem Kautschuk. Der vorteilhaft zerkleinerte Kautschuk wird in Formen a zwischen elektrisch geheizten Preßplatten c, d auf etwa 126—138° C ungefähr 15 Minuten lang erhitzt. Sorgfältig ist hierbei auf genaue Berührung zwischen den Formen und den Heizplatten zu achten. Die Heizplatten sind gegen die Platten b der Presse durch Asbestplatten h und Lagen i aus Vulkanfiber isoliert. Bei der Herstllung von Radreifen benutzt man dünne Heizplatten in Ringform. Zur Verbindung der Enden eines Radreifenstranges bedient man sich einer an beiden Enden offenen Form, die an der Verbindungsstelle der Reifen durch entsprechend gestaltete Heizkörper erhitzt wird. H.

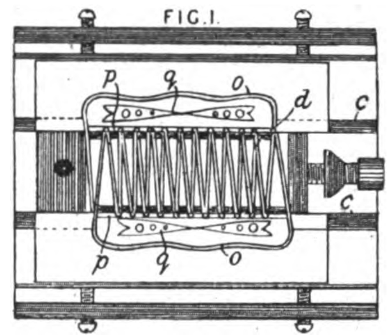


Britisches Patent Nr. 30056 vom Jahre 1912. W. Eggers in New-York. Form zur Herstellung von Kautschukgegenständen. Die Formen werden aus zwei verhältnismäßig dünnwandigen Schalen gebildet, die aus Zinn, Letternmetall, Aluminium oder dergl. oder aus hartem Metall, z. B. Stahl hergestellt sind. Die Weichmetallformen werden roh gegossen und sodann unter Prägepressen scharf ausgeprägt, wobei sie innen vollständig geglättet werden. Die mit ihren Rändern zusammenpassenden Formteile, die eventuell noch mit Fesselstiften versehen sind, werden zwischen zwei Platten angeordnet, die durch Schrauben zusammengespannt werden. Sind die Formen von geringer Höhe, dann werden sie in ihrer Lage zwischen den Platten durch runde Scheiben gesichert, die auf die Spannschrauben aufgeschoben sind und in Aussparungen der Formteile passen. Bei höheren Formen wird jede Formschale zwischen zwei Platten eingespannt, von denen die eine kreisförmige Löcher besitzt, durch die die Formschalen mit ihren Paßrändern hindurchragen, während die andere Platte gegen den Formboden drückt. Das Ganze wird mittels Schrauben, über die Distanzrohre geschoben sind, zusammengehalten. An den die Formränder haltenden Platten sind Klappschrauben mit Flügelmuttern befestigt, durch welche die Formhälften miteinander verbunden werden können. In der Regel sind zwischen den Platten mehrere Formen vorgesehen. Diese Anordnung ermöglicht eine leichte Entfernung einzelner beschädigter Formteile, gestattet außerdem dem Heizmittel einen guten Zutritt zu den Formen. H.

Britisches Patent Nr. 8706 vom Jahre 1912 (Französisches Patent Nr. 456428). Edmund Müller in London. Maschine zum Formen plastischer Stoffe. Die Hauptwelle 4 der Maschine wird unter Vermittlung einer Kupplung 6 angetrieben, die durch Kniehebel 7, 8 mit einer Stange 10 verbunden ist, die längs des Maschinengestells verschoben werden kann. Beim Stillstand der Maschine ruht die Stange 10 auf einem Arm 11, der durch einen Fußtritt 12 bewegt wird. Von der Welle 4 wird mittels Zahnräder 154, 153 eine Welle 15 getrieben, die zur Bewegung eines Formstempels 16 dient. Auf der Welle 4 sitzt außerdem eine Bremsscheibe 131, deren Band 13 durch einen Handhebel 132 gespannt werden kann. Auf diesen wirkt auch ein Stift 102 an der Stange 10, so daß bei entsprechender Bewegung dieser Stange sowohl die Kupplung als auch die Bremse in Tätigkeit gesetzt wird. Die Maschine arbeitet entweder automatisch und ist in diesem Falle mit einem die Formen tragenden Tisch versehen, der absatzweise gedreht wird, oder die Form wird von Hand bewegt. Bei der in der Figur abgebildeten Handmaschine wird die Stange 10 hochgehoben, sobald der Kolben 16 seine höchste Stellung erreicht hat. Es wird dies durch einen Arm 14 an der Welle 15 bewirkt, der unter einen Ansatz 106 an der Stange 10 greift; außerdem kann die Verschiebung mit dem Handhebel 107 ausgeführt werden. Die geformten Gegenstände werden durch einen Handhebel 204 aus der Form ausgeworfen. H.



Britisches Patent Nr. 10021 vom Jahre 1912. Emil Löwenstein in Prag. Kammstanze. Alle Stanzteile zur Herstellung zweier Kämme aus Zelluloid, bei denen die Zähne des einen Kammes sich in den Zahnlücken des anderen befinden, sind in einer einzigen Stanze angeordnet. Diese weist eine Anzahl von Stanzmessern d auf, Schneidteile o für die Außenbegrenzungen, Prägestücke q zur Herstellung von Verzierungen und Leisten p zur Bildung der Fassetten am Grunde der Zahnlücken. Alle diese Teilen sind auswechselbar auf einer Grundplatte befestigt, die durch Rippen c in Abteile geteilt ist. Die Stanze ist tiefer als die Dicke der zu verarbeitenden Zelluloidplatte beträgt; diese ruht auf einer Platte aus weichem Stoff, damit die Stanzmesser nicht beschädigt werden. H.



Britisches Patent Nr. 11470/1912. Samuel Cleland Davidson in Belfast. Verfahren zur Extraktion oder Koagulation des Kautschuks aus dem Milchsaft. Der Milchsaft wird zuerst mit einer wässerigen, alkalischen Lösung von Kreosot oder Phenol oder beiden und dann mit einer Säure oder einer sauren Substanz behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 14556/1912. Philipe Arthur Newton in London. Verfahren zur Herstellung von Kautschuksubstanzen. Man mischt Kohlenwasserstoffe wie Isopren u. dgl. mit einer wässerigen kolloidalen Eiweiß-, Stärke- oder Gelatinelösung und polymerisiert alsdann den Kohlenwasserstoff in der Wärme (60° C.). K.

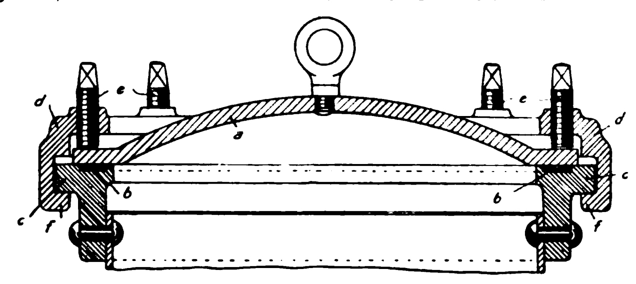
Britisches Patent Nr. 18851/1912. Edward Salomon Ali-Cohen in London. Behandlung von Kautschuk oder ähnlicher Harze enthaltender Gummis. Man behandelt den Kautschuk o. dgl. in Lösung mit einem oxydierten vegetabilischen

Oel und Schwefel oder einer Schwefelverbindung bei einer nahe dem Entflammungspunkt liegenden Temperatur und läßt alsdann bei tieferer Temperatur ein Oxydationsmittel darauf einwirken. K.

Britisches Patent Nr. 14650/1912. Edward Alexander Jackson in Lancaster. Verfahren zur Herstellung einer Imitation von Korkrinde Linoleum, Oeltuch o. dgl. und eine leimartige durch Tannin, Kaliumbichromat o. dgl. unlöslich gemachte Masse und eventuell ein Bindemittel werden gemischt und in plastischem Zustande auf ein Gewebe ausgespritzt. K.

Britisches Patent Nr. 14665/1912. George d'Almeida in Singapore. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Man mischt Nußöl von der Tang Ju-Pflanze (Aleurites Fordi) oder Tang Ju-Oel mit Tam Ti-Pulver (Mineralpulver aus Gold und Silber enthaltendem Quarz) oder man kann auch das Oel kochen. K.

Britisches Patent Nr. 22768 vom Jahre 1912. J. W. Gomersall und Irwell and Eastern Rubber Company, Limited in Manchester. Verschluß für Vulkanisierkessel. Der Kesselflansch ist am Rande mit vorspringenden Lappen c versehen, die mit Aussparungen abwechseln, die ebenso breit wie die Vorsprünge sind. Gegen den Kesselflansch legt sich ein Deckel a, der keinerlei Verschlußteile besitzt. Der Deckel wird von einem Ring d umgeben, dessen unterer Rand in derselben Weise wie der Kesselflansch ausgebildet ist, er trägt Haken f, die unter die Lappen c greifen können und zwischen je zwei Haken befinden sich Aussparungen, durch welche die Lappen c hindurchtreten können. Oberhalb des Abdichtungsrandes des Deckels a sind im Ring d Druckschrauben e vorgesehen, durch welche der Deckel an die Dichtung b im Kesselflansch angepreßt werden kann. Zum Verschließen des Kessels wird der Deckel a mit dem Ring d derart auf den Kessel gebracht, daß die Haken f durch die Aussparungen am Kesselflansch hindurchgehen. Hierauf wird der Ring d soweit gedreht, daß die Haken f unter die Lappen c greifen und endlich bewirkt man die Abdichtung durch Anziehen der Druckschrauben e. H.



Britisches Patent Nr. 24156/1912. Wilhelm Pahl in Dortmund. Verfahren und Vorrichtung zum Koagulieren des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen. Man zerstäubt den Milchsaft mit Kohlensäure o. dgl. Die Apparatur zur Durchführung dieses Verfahrens besteht aus einer Kohlensäureflasche, einem Milchsaftreservoir und einem Behälter, in den der Saft mittels der Kohlensäure oder gemischt mit ihr zerstäubt wird. K.

Französisches Patent Nr. 452903. Reine des Michel geb. Nauzières in Frankreich. Einlage für Kautschukwaren. An Stelle der Gewebeeinlagen von Kautschukgegenständen wird Trikot benutzt. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 59986. (Brit. Pt. Nr. 17549 v. J. 1912, Franz. Pt. Nr. 445135). Edouard Benedictus in Paris. Druckplatte, insbesondere für die Herstellung von Verbundglas. Da das Entfernen von Flüssigkeit aus der Zwischenschicht bei der Herstellung von Verbundglas vollständiger vor sich geht, wenn man den Druck allmählich von der Mitte nach außen sich ausbreiten läßt, ist die eine der beiden Druckplatten mit einer leicht gewölbten (bombierten) Druckfläche versehen. In dieser Weise können auch beide Platten ausgebildet sein. Die Druckfläche kann mit einer elastischen oder zusammendrückbaren Schicht, z. B. aus Kork, Filz, Papier, Kautschuk oder dergl. belegt sein, um einen Bruch des Glases zu vermeiden. Die Druckplatte muß natürlich in der Größe der Zwischenschicht entsprechen, sie wird durch Dampf, Warmwasser oder sonstwie beheizt. An Stelle einer Druckplatte mit unveränderlicher Wölbung verwendet man vorteilhaft eine Platte, deren Druckfläche sich biegen läßt, so daß sie aus der ebenen in die konvexe gebracht werden kann und umgekehrt. Dies erreicht man durch Befestigung eines dünnen Bleches an den Rändern einer ebenen Druckplatte und Zuführung eines Druckmittels zwischen beide Teile. Die Blechplatte wird demgemäß durch das Druckmittel, das gleichzeitig als Heilmittel dient, ausgebogen. H.

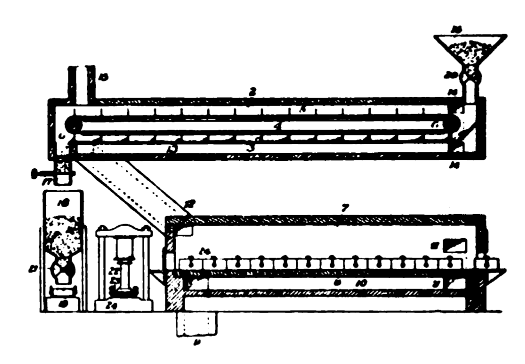
Oesterreichisches Patent Nr. 60057. P. Beer in Schöneberg. Kesselpresse, besonders zum Vulkanisieren von Kautschuk. Der Kesselmantel ist derart angeordnet, daß er ohne den Deckel und Boden des Kessels aus der Presse herausbewegt werden kann. Dies erfolgt zweckmäßig durch Schwenken des Mantels um eine Säule der Presse. Der Halter des Mantels, welcher um die Pressensäule drehbar ist, besteht aus einem rohrartigen Körper mit einer Führung, an der der Mantel vertikal verschoben werden kann, wobei er auf eine feste Führung an dem oberen Pressenwiderlager gelangt. In diese Stellung, bei der die Entleerung des Kesselmantels erfolgt, wird der Mantel mittels einer besonderen, seitlich von der Pressensäule angeordneten hydraulischen Presse gebracht. Auf der der erwähnten Führung am Pressenhalter gegenüberliegenden Seite ist eine zweite Führung vorgesehen für einen zweiten Kesselmantel, so daß, während der eine aus der Presse herausbewegt, der andere zwischen die Preßplatten gedreht werden kann. Zur Abdichtung am oberen und unteren Rande des Kesselmantels dient eine unabhängig von der Hauptpresse im Pressenrahmen gelagerte besondere Presse, deren Stempel den Kesselboden trägt. Der Druck in dieser Presse wird vorteilhaft mittels eines Druckmultiplikators von dem Dampfdruck im Kesselinnern abhängig gemacht, indem die Presse mit der Hochdruckseite eines Druckmultiplikators in Verbindung steht, dessen Niederdruckseite mit dem Dampfraum des Kessels verbunden ist. Der Abdichtungsdruck ist demgemäß stets größer als der Kesseldruck. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 60897. W. H. Underwood in New-York. Einlage für plastische Massen. Die Einlage besteht aus einem Gewebe, das aus zu Garn versponnenen rauhen Metallfasern, z. B. sogenannte Metallwolle, hergestellt worden ist. Derartige Einlagen sind biegsam wie Textilstoffe, besitzen aber andererseits im wesentlichen die Festigkeit der metallischen Einlagen; wegen ihrer rauhen Oberfläche verbinden sie sich fest mit der plastischen Masse, z. B. Gummi, Guttapercha, Zelluloid oder dergl. Je nach der Verwendung weicher oder härterer Fasern können Einlagen für die verschiedensten Zwecke erhalten werden, z. B. für Fußbodenbelag, Transportbänder, Schuhsohlen, Radreifenlaufflächen usw. H.

Schweizerisches Patent Nr. 60245 (Zusatzpatent zu Patent Nr. 59171). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Isopren-Kautschuk. Isopren wird unter Zusatz von Kautschuk oder einer kautschukartigen Masse polymerisiert. K.

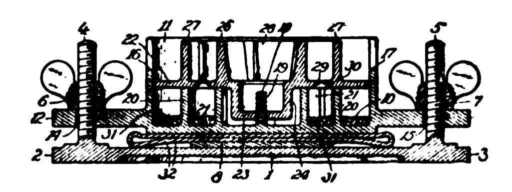
Schweizerisches Patent Nr. 60246 (Zusatzpatent zu Patent Nr. 59171). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von β-γ-Dimethylbutadienkautschuk. β-γ-Dimethylbutadien wird unter Zusatz von Kautschuk oder einer kautschukartigen Masse polymerisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1035146. Louis L. Bentley in Beaver Falls (Pennsylvanien). Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Korkmasse. Da das Erhitzen der Korkmasse in Formen bei stärkeren Gegenständen kein befriedigendes Ergebnis hat, weil die Masse nicht völlig gleichmäßig erhitzt wird, findet ein Vorerhitzen der Masse statt, bevor sie in die Formen gefüllt wird. Nach dem Pressen in der Form erfolgt sodann die endgültige Erhitzung unter Druck. Eine zu diesem Verfahren geeignete Anlage besteht aus einem Ofen 2, in dem ein über Walzen 6 geführtes, mit Schabern 5 besetztes Förderband 4 umläuft, das die an einem Ende des Ofens aus einem Trichter 16 mittels einer Schleuse 20 portionsweise eingebrachte Korkmasse auf dem Boden 3 zum anderen Ofenende befördert, wo sie sich in einem durch einen Schieber abschließbaren Rohr 17 sammelt. Dieses mündet über einem Behälter 18, aus dem die Korkmasse durch eine Schleuse 21 in bestimmter Menge in die Form 19 fällt. Die gefüllte Form wird hierauf mit ihrem Oberteil 23 verschlossen, das durch den Kolben 22 einer Presse eingepreßt und mittels Riegel 24 verriegelt wird, so daß die Masse auch nach der Entfernung der Form aus der Presse unter Druck bleibt. Die Formen werden endlich auf den Boden 8 des Ofens 7 geschoben, wo die Masse derart erhitzt wird, daß die Korkteilchen aneinanderhaften. Die in den Kanal 10 des Ofens 7 aus Schacht 9 eintretenden Heizgase gelangen durch den Zug 11 in den Ofenraum, sodann durch Rohr 12 in den Raum 13 unter dem Boden 3 des Ofens 2, strömen durch den Zug 14 in den Ofen und verlassen ihn durch Abzug 15, nachdem sie die Masse auf 65—200 Grad Celsius erhitzt haben. H.



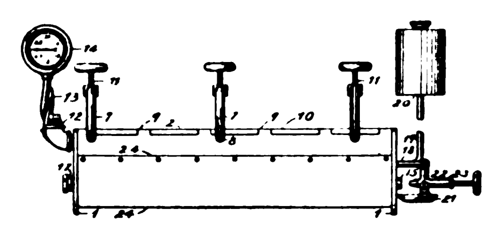
Amerikanisches Patent Nr. 1058316. C. E. Marshall in Indianapolis (Indiana). Tragbare Vulkanisiervorrichtung. Die Vorrichtung besteht aus einer Platte 1, auf welche der zu vulkanisierende Gegenstand 32 gelegt wird, und einem Erhitzer in Gestalt eines Behälters 11, der gegen den Kautschuk gepreßt werden kann. Zu diesem Zweck ist die Platte 1 mit Ansätzen 2, 3 versehen, an denen zwei Schrauben 4, 5 sitzen, die durch Schlitze von Ansätzen 12, 13 des Erhitzers 11 hindurchtreten und Flügelmuttern 6, 7 tragen. Der Behälter 11 enthält eine Anzahl konzentrisch angeord-

neter Rippen 20, 21 und eine zentrale Schraube 19, auf die ein Einsatz 24 geschraubt werden kann, der ebenfalls Ringe bildende Rippen 27, 28 und eine schalenartige Vertiefung in der Mitte besitzt. Zwischen den Rippen 27, 28 befinden sich im Kreise angeordnet kleine Bohrungen 29, die nach unten trichterartig erweitert sind; auf dem Boden 10 des Behälters 11 ist eine Lage porösen Stoffes 31 vorge-



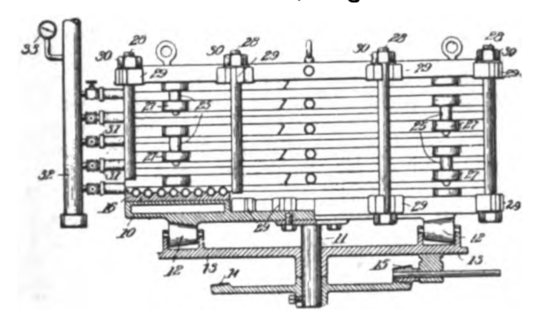
sehen. Nachdem der zu vulkanisierende Gegenstand, z. B. ein Radreifenteil, zwischen die Platte 1 und dem Behälter 11 in der richtigen Lage angeordnet ist, wird in die Vertiefung des Einsatzes 24 und durch die Löcher 29 auch in den Behälter selbst eine bestimmte Menge Brennstoff, etwa Spiritus, eingegossen. Entzündet man nunmehr den Brennstoff im Einsatz, dann werden die Behälterwandungen und Rippen erhitzt, der unten im Behälter vorhandene Brennstoff verdampft und strömt aus den Bohrungen 29 aus, wo er entzündet wird. Die Rippen 20, 21 leiten die erzeugte Wärme auf die Bodenplatte 10, so daß die Vulkanisation des Kautschuks bewirkt wird. Die Dauer der Erhitzung wird durch die Menge des benutzten Brennstoffes bestimmt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1059587. B. M. Allen in Des Moines (Iowa). Vulkanisiertisch. Auf Füßen 1 ruht eine hohle Tischplatte 2, an deren einen Längsseite eine Stange gelagert ist, um welche mehrere Bügel 7 drehbar sind, die mit hakenförmigen Enden 8 unter Flanschen 10 greifen können, nachdem sie durch Schlitze 9 zwischen den Flanschen hindurchgeführt sind. Da die Bügel auf ihrer Drehachse verschiebbar sind, können sie je nach Bedarf am Tisch eingestellt werden. Die Bügel tragen Klemm-



schrauben 11, mit denen die zu vulkanisierenden Gegenstände gegen die Tischfläche gepreßt werden können. Der Tisch wird durch Rohr 12 mit Wasser gefüllt, den Dampfdruck zeigt das auf Rohr 13 sitzende Manometer 14 an. Die Heizung erfolgt durch Gasolin oder einen anderen flüssigen Brennstoff, der sich im Bassin 20 befindet, durch Rohr 19 in eine unterhalb der Tischplatte entlang geführte Rohrschlange 18 fließt, wo er verdampft wird und endlich aus Düse 22 in das Brennerrohr 15 strömt. Zur Ingangsetzung der Heizung ist eine Schale 21 vorgesehen, in die beim Oeffnen des im Gehäuse 23 vorhandenen Nadelventils zunächst flüssiger Brennstoff fließt, der entzündet wird und das Gehäuse 23 soweit erhitzt, daß der zufließende Brennstoff verdampft, bis die Verdampfung durch den Brenner selbst bewirkt wird. Der Heizraum ist seitlich durch Bleche 24 abgeschlossen. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1062072. J. S. Wilson in Chelsea (Massachusetts). Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschukgegenständen in großen Längen. Eine runde Platte 10, die auf Rollen 12 gelagert und auf Welle 11 befestigt ist, welche mittels der Zahnräder 14, 15 gedreht werden kann, trägt



eine Anzahl hohler Platten 1, zwischen denen Formplatten 16 vorgesehen sind. Die Formen besitzen spiralförmige Nuten vom Querschnitt des zu vulkanisierenden Gegenstandes und sind entweder mit den Platten 1 aus einem Stück hergestellt oder besser an diesen angeschraubt. An Lappen der Platten 1 befestigte Stifte 25, die in Augen 27 der benachbarten Platte eingreifen, sichern die genaue Lage der Formteile. Das Ganze wird durch Schrauben 28 zusammengehalten, die durch Augen 29 der Platte 10 und der Deckplatte hindurchgeführt sind. Jede Platte 1 ist an eine Dampfzuleitung angeschlossen. Die Kautschukgegenstände werden im rohen Zustande in die Formen eingebracht, wozu zweckmäßig eine aus zwei Profilrollen bestehende Zuführungsvorrichtung benutzt wird, die durch eine seitlich angeordnete Rolle, welche in der Spiralnut der Formplatte läuft, bei Drehung der Platte 10 über der Formplatte radial verschoben wird und den Kautschukgegenstand von einem verschiebbaren Haspel abzieht. Eine Druckrolle sorgt hierbei dafür, daß der Gegenstand richtig in die Form eingelegt wird. Nach der Füllung der einen Formplatte wird die nächste Platte 1 mit der zugehörigen Oberhälfte der Form aufgelegt und die auf dieser befindliche zweite Form in derselben Weise gefüllt und so fort, bis der ganze Formaufbau hergestellt ist. Handelt es sich um Schläuche oder andere Hohlkörper, dann werden die aus den Formen herausragenden Enden der Gegenstände an Kupplungen 31 befestigt, durch die sie an eine Druckwasser, Preßgas oder ein anderes Druckmittel zuführende Leitung 32 angeschlossen werden, so daß der Kautschuk von innen gegen die Formwandungen gepreßt werden kann. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1053439. Walter Edwin Richards in London. Verfahren zur Aufarbeitung von Altkautschuk. Der Altkautschuk wird bis zum Schmelzen erhitzt, dann die Temperatur erniedrigt, Schwefel und Asbest o. dgl. zugesetzt und die Temperatur erhöht, bis die Masse endlich eine körnige harte Form annimmt. Dann wird sie geformt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061346. Ferdinand Gerhard Wiechmann in New-York. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Man unterwirft Eiweiß der Einwirkung eines Lösungsmittels (Phenol) und sodann der Einwirkung von Formaldehyd unter Druck und Hitze. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1067785. William Godson Lindsay in New-York. Verfahren zur Herstellung einer nichtentzündbaren Zellulosemasse. Gemisch von in Azeton löslicher Azetylzellulose mit Triphenylphosphat. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062828. Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer kautschukartigen Masse. Man polymerisiert ein Gemisch von zwei oder mehr Erythrenkohlenwasserstoffen. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Verlängerung der Linoleumkonvention. Wie wir erfahren, ist der Konventionsvertrag mit Kontingentierung von sechs Fabriken bis Ende 1914 verlängert worden. Die siebente Fabrik, die schon früher einige Jahre außerhalb der Konvention stand, hat sich nicht angeschlossen, sie will aber mit den sechs Fabriken möglichst Hand in Hand gehen. Damit ist also innerhalb der Linoleumindustrie wieder eine Einigung erzielt, nachdem es eine zeitlang schien, als ob die Konvention in die Brüche gehen würde. Der Zusammenschluß der Fabriken war erstmals im Jahre 1910 erfolgt; inzwischen war von Jahr zu Jahr die Verlängerung erreicht worden. Die sieben Fabriken, die der Konvention angehört haben, waren: Delmenhorster Linoleum-Fabrik (Ankermarke), Bremer Linoleumwerke Delmenhorst (Schlüsselmarke), Deutsche Linoleumwerke Hansa, Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Compagnie in Neukölln, Germania Linoleumwerke A.-G. Bietigheim, Linoleum-Fabrik Maximiliansau und Rheinische Linoleumwerke Bedburg. Die letztere Gesellschaft war s. Z. als letzter Outsider eingetreten; sie ist es, die nunmehr wieder austritt, sich aber bereit erklärt, Hand in Hand mit der Konvention zu gehen.

Linoleum in der Türkei. In Vervollständigung der in vorausgegangener Nummer gebrachten diesbezüglichen Notizen sei hier die weitere Tatsache festgestellt, daß für die Einfuhr von Linoleum außer Salonich, das nunmehr griechischer Besitz wurde, eine Anzahl anderer Häfen, insbesondere aber Konstantinopel, von Wichtigkeit ist. An der Einführung von Linoleum nach diesen Absatzgebieten ist die deutsche Linoleumindustrie gleichfalls beteiligt, in ganz hervorragendem Maße aber die schon durch die geographische Lage Triests begünstigte österreichische Industrie, welche vornehmlich glattes Walton-Linoleum in der Türkei absetzte.

Technische Notizen.

Glasersatz. Von Dr. v. Unruh. Zu den beiden uns von anderer Seite zugegangenen Fußnoten auf S. 426 dieser Zeitschrift geht uns folgende Berichtigung des Autors zu:

In zwei Fußnoten zu meinem Aufsatze „Glasersatz" auf S. 426 der Kunststoffe werden meine Angaben über „Cellit", Cellitfilm und „Cellon" von anderer Seite bestritten. Ich möchte hierdurch feststellen, daß die von mir gegebenen Daten durchaus richtig und die Fußnoten in jedem Wort unrichtig sind.

Die erste Mitteilung über die neue in Azeton und in Essigäther lösliche Azetylierungsstufe der Zellulose wurde von Dr. Eichengrün gemacht, der im Jahre 1907 auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Danzig mitteilte, daß es ihm in Gemeinschaft mit Becker und Guntrum gelungen sei, dieses neue Azetat „Cellit" im Großen herzustellen. Allerdings ist von Miles ebenfalls eine azetonlösliche Azetylzellulose angemeldet wor-

den, und zwar, wie sich später herausstellte, zwei Monate vor Anmeldung des Cellitpatentes, doch kann nach den Beispielen des Milesschen Patentes kein Azetat erhalten werden, welches in Azeton und Essigäther löslich ist. Ein solches Produkt „Cellit" ist also, wie ich richtig angegeben habe, zuerst von Eichengrün hergestellt worden und nicht nur das erste, sondern viele Jahre lang das einzige azetonlösliche Produkt des Handels gewesen.

Ebenso unrichtig ist die Behauptung der Fußnote über den Cellit-Kinematographenfilm (von einem Cellonfilm habe ich nicht gesprochen), denn dieser wird nicht „allgemein" aus Zelluloseazetat nach dem französischen Patent von Morck Nr. 415752 hergestellt, sondern ist ganz generell in allen Ländern seit dem Jahre 1901 den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. durch Patente geschützt und ist deshalb das zitierte Patent von Morck aus dem Jahre 1909 vollkommen bedeutungslos.

Auch die Angaben, daß Cellon nur ein Phantasiename sei für Zelluloseazetat ist unrichtig, denn Cellon ist der Name für Lösungen und plastische Massen, die mit Hilfe von Nichtlösungsmitteln unter bestimmten Bedingungen hergestellt werden. Daß Emaillit und Cellonit lediglich eine Nachahmung des Cellons bedeutet, ist bereits in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1913, Seite 200, publiziert, während das Wort „Acellon" lediglich Bezeichnung für ein chloroformlösliches Triazetat des Handels bildet. Der Einsender der Fußnote ist also über die tatsächlichen Verhältnisse auf dem Gebiet der Azetylzellulose recht schlecht unterrichtet.

Unentflammbare Films. Von Dr. Gustav Bonwitt, Berlin. Die Kino-Film-Industrie macht vornehmlich in Deutschland augenblicklich eine schwere Krisis durch. Die einst so prosperierende Branche liegt stark darnieder, da die Erwartungen, welche allseitig in interessierten Kreisen an diese neue photographische Branche geknüpft wurden, sich allerdings rasch und in über alles Erwarten großem Maßstabe erfüllt, aber ihren Kulminationspunkt ebenso rasch überschritten haben. Es ist hier nicht der Ort, die rein wirtschaftliche Frage eingehend zu erörtern; es wird sich Gelegenheit bieten, dieselbe ausführlicher zu behandeln. Hier soll nur erwähnt werden, daß nicht zuletzt Vorschriften der Polizeiorgane dazu beigetragen haben, diese Industrie in ihrer Entwicklung ausserordentlich zu hemmen.

Unter diesen polizeilichen Verordnungen befinden sich aber auch solche, die für das interessierte Publikum von größter Wichtigkeit und allergrößtem Vorteil sind, so vor allem diejenige Verordnung, welche sich größtmöglichsten Schutz des Publikums gegen Feuersgefahr angelegen sein läßt. Schon in den ersten Jahren der Kinematographie sind durch Brand große Unglücksfälle hervorgerufen worden, welche leider auch manches kostbare Menschenleben vernichteten. Es sei nur erinnert an den Bazarbrand in Paris, welcher durch Entzündung kinematographischer Films entstand, denn die große Feuersgefahr, welche im Kinematographen-Film liegt, beruht auf seinem Gehalt an Nitrozellulose in der Film-Unterlage. Ein Film besteht bekanntlich in der Hauptsache aus 2 Teilen:

1. Aus der transparenten und biegsamen Unterlage, dem Bildträger, und 2. aus der hierauf aufgetragenen photographischen Schicht (Bromsilber-Gelatine). Letztere ist feuerungefährlich; dahingegen birgt erstere außerordentlich große Feuersgefahr in sich. Sie besteht, sofern Zelluloidfilms in Frage kommen, aus einem Gemisch von Nitrozellulose und Kampfer. Nitrozellulose ist ein explosibler und somit außerordentlich feuergefährlicher Körper, der seine Explosionswirkung durch Kampfer nur dann verliert, wenn bei seiner Fabrikation außerordentlich sorgfältig verfahren wird. Ist Nitrozellulose nicht genügend gewaschen, so daß sie Spuren von Nitriersäure enthält, so neigt sie stark zu Selbstentzündungen, die durch Selbstzersetzung der Nitrozellulose hervorgerufen werden. Dieser Fall kommt bei Kinematographenfilms schon deshalb außerordentlich wenig in Betracht, da nicht benutzte Films in feuersicheren Behältern leicht aufzubewahren sind.

Anders ist es aber mit der leichten Entflammbarkeit des im Kinematographenapparat befindlichen Films. So sind denn auch alle Kinematographenbrände, welche in den Vorführungsräumen ausbrachen, lediglich auf die leichte Entflammbarkeit des in Vorführung begriffenen Kinofilms zurückzuführen. Um sich dieser Sache klar zu werden, sei nachstehend der Mechanismus des Kinematographen bezw. die Handhabung bei der Vorführung skizziert:

Der abgewickelte Film passiert einen Fortschaltungsmechanismus im Kinematographen, welcher ihn an einer etwa 20×35 mm großen Fläche den Strahlen der Projektionslampe aussetzt. Die Vorführung des Bildes geschieht ruckweise mit einer Geschwindigkeit von $^1/_{16}$—$^1/_{20}$ Sekunde, so daß das im Fenster freiliegende Stück während dieser Zeit von den Strahlen der Projektionslampe getroffen wird. Bei regulärem Betrieb treten hierdurch Wärmeerscheinungen nur in ganz geringem Maße auf, so daß bei regulärem Betrieb Gefahren nicht drohen.

Anders liegt es allerdings bei einer Störung im Fortschaltungsmechanismus. Das Bild wird im Fenster etwas länger als $^1/_{16}$ Sekunde festgehalten und je nachdem es mehr oder weniger starke Schwärzungen aufweist, ist bereits nach $^1/_2$ Sekunde die Wärmeabsorption eine derartig große, daß das Filmband zur Entflammung gebracht wird. Diese Entflammung verbreitet sich rasch fort und zieht leicht den etwa in 2 m Länge freiliegenden Filmteil und den aufgewickelten Film in Mitleidenschaft.

Man hat frühzeitig versucht, diesen Mängeln abzuhelfen. So konstruierte man sog. feuersichere Filmtrommeln, welche nur so wenig wie möglich Filmband frei hängen, und welche dieses freihängende Filmband aus einem möglichst engen Schlitz austreten ließen. Im großen und ganzen kann man von diesen Vorkehrungen mechanischer Art sagen, daß sie die Gefahr ein wenig herabmindern, bestehen bleibt sie immerhin.

Ein weit besserer Schritt wurde unternommen, indem man dem Filmbande selbst zu Leibe ging. Man versuchte durch Inkorporieren feuerverhindernder Stoffe die Feuersgefahr herabzusetzen, wie man dies auch bei Zelluloidgegenständen tat. Diese Versuche haben ein befriedigendes Ergebnis nicht gezeitigt; denn zunächst war die Feuersgefahr nur unwesentlich behoben, alsdann aber waren die guten Eigenschaften des Films, nämlich seine Festigkeit und Elastizität, welche er unbedigt für seine Verwendung besitzen muß, derartig in Mitleidenschaft gezogen, daß solche Films nicht mehr benutzt werden konnten. Man war deshalb gezwungen, anderweitig diese Frage zu lösen und es dürfte allgemein bekannt sein, daß sie durch die Verwendung solcher Films, welche nicht mehr Nitrozellulose, sondern Azetylzellulose im Bildträger enthalten, gelöst worden ist. Allerdings waren bei der Fabrikation dieser Films außerordentlich große Schwierigkeiten zu überwinden, so daß die ersten auf den Markt geworfenen Produkte nicht ganz den bisher gebräuchlichen Zelluloidfilms an Qualität entsprachen. In der Hauptsache waren sie brüchiger als jene, und infolgedessen nur kürzere Zeit haltbar.

Obgleich diese Produkte praktisch unverwendbar waren, haben seinerzeit die Fabrikanten den großen Fehler gemacht, diese Films auf den Markt zu bringen, so daß sie sich von Anfang an eine große Animosität sicherten. Diese Animosität ist auch bis heute nicht geschwunden, obgleich es die Azetylzellulosefilms heute an Qualität mit den Zelluloidfilms aufnehmen können.

Ein weiterer Grund, welcher ihre Einführung erschwerte, und das dürfte wohl der augenblicklich am meisten benutzte sein, liegt in folgendem:

Von unberufener Seite sind diese Produkte als „unverbrennbare" Films bezeichnet worden. Hierdurch wurden die nicht chemisch gebildeten Abnehmer in den Glauben versetzt, daß die Azetatfilms unverbrennbar seien, obgleich diese Eigenschaft gar nicht vorhanden zu sein braucht, um ein absolutes Ausschließen jedweder Feuersgefahr zu garantieren. Infolge ihres Gehaltes an Azetylzellulose kann von einer Unverbrennbarkeit nie die Rede sein. Sie ist, wie bereits schon mitgeteilt, auch unnütz, was nachstehend noch weiter erläutert werden soll.

Ein im Fenster des Kinematographen freiliegender Film kann beim Versagen des Fortschaltungsmechanismus niemals zur Entflammung gebracht werden. Ist er transparent, so verändert er sich durch die Wärmeentwicklung überhaupt nicht, ist er durch Bilder geschwärzt, so werden allerdings diese die Wärme stark absorbierende Stellen durch die Wärmestrahlen ausgeschmolzen, ohne daß das freiliegende Stück zur Entflammung gebracht wird. Nun brennt Azetylzellulose nur bei offener Flamme, und zwar auch hier nur sehr träge. Es ist infolgedessen vollkommen ausgeschlossen, daß das andere freihängende Filmband irgendwie in Mitleidenschaft gezogen werden kann, da ja Flammenerscheinungen nicht auftreten. Noch viel günstiger liegt es bei den aufgewickelten Rollen. Diese brennen überhaupt nicht, da es schon einer großen Flamme bedarf, um sie nur zum Schmelzen zu bringen.

Demnach sind Azetatfilms ein absolut feuersicheres Produkt, welche jeder Anforderung, die man in Bezug auf Feuersicherheit an sie stellt, genügen. Von solchen Films zu verlangen, daß sie unverbrennbar sind, ist sinnlos; noch sinnloser ist es, sie als unverbrennbar zu bezeichnen, und ebenfalls nicht zu verstehen sind die Tatsachen, daß Interessenten solche Films zurückweisen, weil sie fälschlicherweise als „unverbrennbar" angesprochen werden, aber diese Bezeichnung mit Recht nicht verdienen.

Derartige Films wurden zuerst in Amerika und England versuchsweise vorgeführt. Diese Länder gaben den Films auch ihre Bezeichnung als „noninflammable film", was in gut deutscher Uebersetzung „unentflammbare Films" bedeutet.

Diese Ausführungen sollen bezwecken, Interessentenkreisen zu zeigen, wie sinnlos es ist, an Kinofilms Anforderungen zu stellen, die sie nicht zu besitzen brauchen und solche Films aus diesem Grunde zurückzuweisen, obgleich sie sonst brauchbare Produkte darstellen.

Ein verstellbarer Federhaspel. Zum Abhaspeln von feinen Textilfäden kommt in letzter Zeit ein sehr leichter verstellbarer Federhaspel (Schweiz. Patent 14 955) in Anwendung, der besonders für Seide und Kunstseidefäden Anwendung gefunden hat. Dieser Haspel besteht aus der Achse A, der Nabe B mit Federgehäuse C und sechs Stäben D mit Trägern. Vorausgesetzt, die Mutter an der Achse sei gelöst und der Haspel auf seinen größten Umfang ausgespannt, geschieht das Auflegen der Strähne folgendermaßen: Die linke Hand ergreift die Achse A auf der Seite des Federgehäuses C, die rechte dreht den Haspel an einem der Stäbchen rechtsum, wodurch sich dieselben auf ihren kürzesten Punkt einziehen. Ist dies geschehen, hält die linke Hand auch noch die Nabe fest (eventuell kann die Mutter angezogen werden, was aber eine geübte Arbeiterin unterlassen wird), damit der Haspel zum Auflegen der Strähne in dieser Stellung bleibt. Ist dieselbe aufgelegt, läßt die linke Hand die



Achse A los, worauf die Stäbchen durch die Kraft der Feder ausgeschoben und die Strähne beständig leicht gespannt werden. Damit die Spannung anhält, bis der Strang abgewunden ist, muß selbstverständlich die Mutter locker bleiben. Der Haspel wiegt 250 g und ist sehr solide erstellt.

Das Tinkturspritzverfahren. Neben den bekannten Stückfärberei-Einrichtungen und Stoffdrukkerei-Verfahren kommt in letzter Zeit zum Erreichen besonderer Effekte auch das noch weniger bekannte Tinkturspritzverfahren in Anwendung. Dieses Verfahren dient nicht nur zum Ausrüsten von Textilstoffen, sondern findet besonders auch in Kunstleder-, Film- und Stoffimitat-Fabriken, sowie zum Bemalen von Glas, Porzellan, Steingut, Papier usw. mit Erfolg Anwendung. Wie gesagt, eignet sich dieses Auftragen von Farbstoffen weniger für die Massenfabrikation, sondern ist schon eher eine mechanische Schnellmalerei. Zum Auftragen der Tinktur eignet sich besonders der durch „Flora-Spritzapparat" bezeichnete Farbenzerstäuber. Die Fig. I stellt einen solchen Spritzapparat dar mit darüberstehendem Farbtopf, der im Betrieb durch Gummischlauch mit einem Preßluftkessel verbunden ist. Die Fig. II gibt eine Ansicht einer Spritzerei-Anlage mit Absaug-Vorrichtung durch Flügelventilator. Diese Apparate werden entsprechend gebaut je nach der Art und dem Flüssigkeitsgrad der in Anwendung kommenden Farbstoffe, Tinkturen, Lacke, sowie Metallpulver- und Bronze-Farben. Besonders schöne Effekte werden mit Metalltinkturen (Gold, Silber und farbigen Bronzen) erzielt. Gute spritzfähige, lichtechte Farben, die sich bis in die feinsten Schattierungen zerstäuben lassen, sowie feinst gemahlene Metallpulver und die verschiedenartigsten Tinkturmischungen sind von verschiedenen Lieferanten erhältlich.

Die Apparate für die Spritzmalerei werden von der Spezialfabrik für Farbenzerstäuber, G. m. b. H. Berlin S., Alexandrienstr. 36 hergestellt. Diese Firma besitzt auch eine Lehr- und Musteranstalt für Spritzarbeiten und ist deren Besuch jedem Interessenten gerne gestattet. — Nicht nur einfache Arbeiten in einer oder zwei Farben werden mit den Spritzapparaten ausgeführt, sondern es kann z. B. jedes Stoffmuster, jede Landschaft etc. auf diese Art genau wiedergegeben werden. Die Farbe wird durch den Luftdruck zerstäubt und so fein aufgetragen, daß die verschiedenen Farben in allen ihren Abstufungen aufgespritzt sind. — Zur Herstellung eines solchen Dessins aus mehreren Farbtönen, ist es nötig, entsprechende Schablonen für die verschiedenen Farben zu verwenden. Die Anzahl dieser Schablonen entspricht der Anzahl der wiedergebenden Farbtöne. — Für jeden Farbton muß also eine Schablone vorhanden sein, und jede Schablone verdeckt das ganze Bild, nur jene Teile freilassend, die mit gleicher Farbe gespritzt werden sollen. Zur Handhabung der verschiedenen Schablonen bedarf es natürlich einiger Uebung.

Die Entstehung eines solchen Dessins z. B. nach Fig. III wollen wir einmal etwas näher ansehen. Zuerst wird mit entsprechender Schablone, die nur diese Teile freiläßt, das hellste Grün der Blätter aufgetragen, dann das tiefere und schließlich das dunkle Grün der Zweige. Die nächste Schablone verdeckt

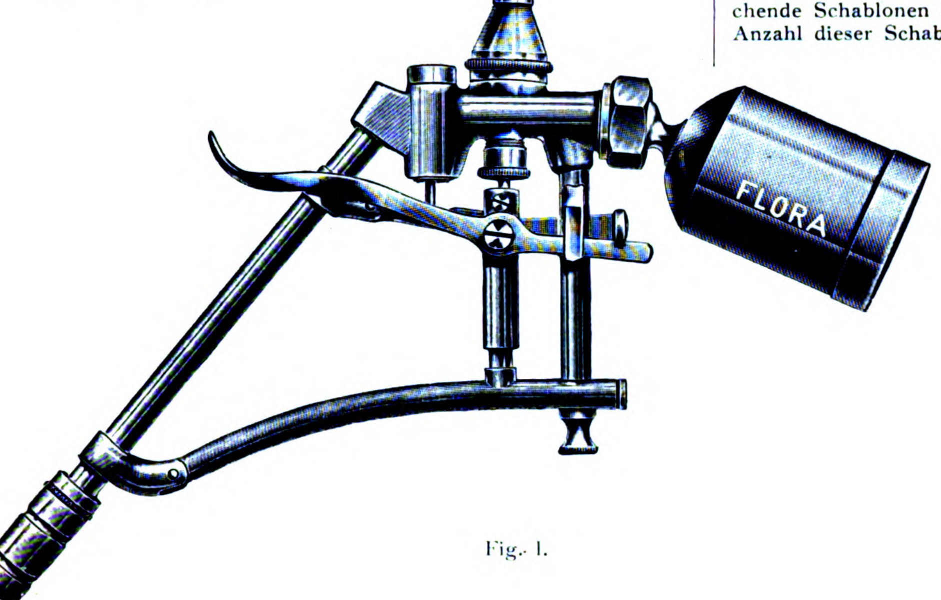


Fig. I.



Fig. III.



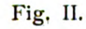


Fig. II.

nun alle diese Teile und zeigt im Ausschnitt die Umrisse des Schmetterlings, dessen bunte Farben und Schattierungen der Reihe nach ebenso entstehen.

Obwohl schon größere Einrichtungen und Spritzereianlagen bestehen, so ist zu erwarten, daß sich das Tinkturspritzverfahren in absehbarer Zeit noch in andere Industriezweige der Kunststoff-Fabrikation einführen wird. Foltzer.

Verfahren zur Regenerierung von vulkanisierten Kautschukabfällen. Dr. Hugo Hütz Frankfurt a. M. (Deutsche Patentanmeldung H. 59988, Klasse 39b. Eingereicht am 23. Dezember 1912, ausgelegt am 25. September 1913.) Beim Kochen von vulkanisiertem Kautschuk mit Dichlorhydrin $CH_2.Cl.CHOH.CH_2.Cl$ entweicht reichlich Schwefelwasserstoff. Besser noch arbeitet man in Verdünnung und bei niedriger Temperatur. Einige Beispiele mögen die mannigfaltigen Arbeitsweisen, um regenerierten Kautschuk aus vulkanisiertem zu erhalten, veranschaulichen:

I.: 2,8 g Gummischlauch wird mit einer Lösung von 40 g Dichlorhydrin in 150 g Benzol auf dem Wasserbad 15 Std. erwärmt, danach mit Wasserdampf das Benzol und Dichlorhydrin abgetrieben und der zurückgebliebene regenerierte Kautschuk mit Alkohol gewaschen. 2,4 g Kautschuk werden zurückgewonnen, der sich nach Vermengen mit Schwefel wieder vulkanisieren läßt.

II.: 2,5 g Gummischlauch wird mit 50 g Toluol und 15 g Dichlorhydrin unter Ueberleiten von Kohlensäure 6 Stunden gekocht. Die Weiterbehandlung erfolgt wie in Beispiel I.

III.: 2,2 g Gummischlauch wird in kleine Stückchen geschnitten und mit 30 g Epichlorhydrin und 10 g Dichlorhydrin 4 Stunden gekocht.

IV.: 1,6 g Gummischlauch wird mit 30 g Amylalkohol und 10 g Dichlorhydrin 7 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, zum Schluß noch 1/2 Stunde gekocht.

V.: 1,4 g Gummischlauch wird mit 70 g Benzol und 20 g Dichlorhydrin im Autoklaven im Paraffinbad erwärmt, bis Benzoldampf aus dem Ventil austritt. Dieses wird nun geschlossen und das Bad 10 Stunden auf 115° erwärmt.

VI.: 1,4 g Gummischlauch oder Pneumatik wird mit 40 g Benzol oder Toluol und 10 g Monochlorhydrin 15 Stunden gekocht.

VII.: 2,3 g von einem Gummischlauch, der durch langen Gebrauch im Laboratorium hart und vollständig brüchig geworden war, wird mit 120 g Benzol und 30 g Dichlorhydrin 14 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

VIII.: In 50 Glyzerin, das in einem auf 120—140° erhitzten Oelbad erwärmt wurde, wird trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet. Die Gewichtszunahme betrug ca. 6 g. Die so erhaltene Lösung wurde mit 70 g Benzol oder Toluol überschichtet, 1,6 g Gummischlauch oder Mantel von Automobilbereifung zugegeben und mehrere Stunden im Sieden gehalten.

IX.: 1,4 g Gummischlauch wird mit 40 g Benzol und 10 g Epichlorhydrin 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

X.: Die durch Einleitung von gasförmiger Salzsäure in erwärmtes Glyzerin wie im Versuch VIII. erhaltene Lösung wurde mit Benzol überschichtet, umgeschüttelt und ein Stück Gummischlauch zugegeben. Trotzdem sich die Flüssigkeiten nicht mischen, entwickelt sich nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur reichlich Schwefelwasserstoff.

XI.: Man läßt 2 g eines zerschnittenen brüchigen Gummischlauches in 80 ccm Benzol aufquellen und gibt ein abgekühltes Gemisch von mit Salzsäure behandelten Glyzerin hinzu. Nach 10tägigem Stehen ist fast alles in Lösung gegangen. Der regenerierte Kautschuk bleibt nach Abtreiben des Benzols mit Wasserdampf zurück.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Regenerierung von vulkanisierten Kautschukabfällen, darin bestehend, daß diese Abfälle mit Chlorhydrinen oder den durch Einwirkung von Salzsäure auf Glyzerin erhältlichen Zwischenprodukten behandelt werden.

Die Verwendung der Kunstseide. (Aus einem in der Plenarversammlung des nied.-österr. Gewerbevereins am 31. Oktober 1913 unter dem Titel „Industrielle Sachverständigen-Gutachten unter besonderer Berücksichtigung der Textilindustrie" gehaltenen Vortrag.*) Von Dozent Dr. **Richard Schwarz**-Wien, techn. Konsulent. Die Kunstseide, die vor ungefähr 30 Jahren das Licht der Welt erblickte, wird aus Zellulose in der Weise hergestellt, daß diese durch Behandeln mit chemischen Flüssigkeiten zunächst zu einer klebrigen, fadenziehenden Masse („Spinnlösung") aufgelöst, dann durch Kapillarröhren hindurch in Form sehr dünner Strahlen in eine Flüssigkeit eingespritzt wird, wodurch sie zu feinen Fäden erstarrt. Während der Erfinder, Graf Chardonnet, ebenso auch spätere Patentinhaber, die Zellulose in Form von Baumwolle verwendeten, wird neuestens die billigere Holzzellulose als Ausgangsmaterial benützt. Dadurch ist der Preis der Kunstseide, der z. B. vor 10 Jahren (im Jahre 1903) 40 Kronen pro Kilo betrug, auf 14 Kronen im Jahre 1913 gefallen. Die von Chardonnet aus Baumwolle hergestellte Kunstseide (Nitro-, ungarische Kunstseide etc.), hat ebenso wie die als Glanzstoff bezeichnete Kunstseide (Kupfer-, St. Pöltener Kunstseide etc.) durch die aus Holzzellulose fabrizierte Viskosekunstseide einen so gewaltigen Konkurrenten bekommen, daß die Existenzberechtigung der beiden erstgenannten stark gefährdet erscheint und die meisten Fabriken, die noch vor einigen Jahren 30 Proz. Dividende verteilten, nunmehr stillgelegt werden mußten.

Von der Maulbeerseide unterscheidet sich die Kunstseide in ihren äußeren Eigenschaften durch den größeren Glanz, ihre geringere Festigkeit, den härteren Griff und durch das höhere spezifische Gewicht. Trotz des der Kunstseide anhaftenden Geburtsfehlers, besonders im nassen Zustand leicht zu zerreißen, hat sie sich neben der viel teureren Naturseide sehr gut eingeführt. Allerdings hängt die Aufnahmsfähigkeit des Marktes für Kunstseide sehr von der Mode ab. Da sie sich aber andererseits von Jahr zu Jahr neue Absatzgebiete erobert, nimmt die Produktion konstant zu und beträgt derzeit ca. 7 Millionen kg pro Jahr. Die bekanntesten Verwendungen sind für alle Arten für Posamentierwaren, Krawatten, Kragenschoner, für Aufputzartikel in der Damenkonfektion, kurz für alle solche Zwecke, bei welchen es weniger auf die Festigkeit des Materiales als auf den großen Effekt ankommt.

Ein Wirkwarenfabrikant ließ einen größeren Posten roher Schafwolltrikotware in einer Lohnfärberei „Echtschwarz" färben. Die gefärbte Ware wurde nachträglich an Konfektionäre verkauft und von einem solchen in Triest, ähnlich wie früher Baumwolltrikots, zur Herstellung von Damen-Badetrikots verwendet. Das erzeugte Badekostüm wurde durch Bordüren aus weißer, ungefärbter Kunstseide am Halsrand, an den beiden Aermeln und am untersten Rande verziert. Schon nach einmaliger Benützung dieser Badeanzüge in Meerwasser war die Kunstseide, aber nur an einzelnen Stellen, angefärbt worden und bekam dadurch ein unansehnliches, bläulichgraues Aussehen. Da bei dem Verkäufer dieser Kostüme unausgesetzt Reklamationen über „unecht" gefärbte Ware einliefen, sandte er schließlich seinem Lieferanten, dem Wirkwarenfabrikanten, den er dafür verantwortlich machte, das noch nicht konfektionierte Material und eine größere Zahl schon gebrauchter Badekostüme mit dem Bemerken retour, daß er dafür Schadenersatz beanspruchen werde; denn er habe echtfärbige Ware verlangt.

Der Wirkwarenfabrikant seinerseits, der ja nur die Rohware erzeugte, gab natürlich dem Färber die Schuld und dieser wieder behauptete, die Ware sei ja dem Auftrage gemäß waschecht gefärbt worden. Wieso die Kunstseide angefärbt worden sei, das wisse er nicht. Der Färber behauptete weiter, daß er seit Jahren mit demselben schwarzen Farbstoff Schafwolle färbe und noch niemals einen Anstand wegen zu geringer Waschechtheit gehabt hätte. Im übrigen hätte er weder mitgeteilt bekommen, wozu die schwarzgefärbte Ware verwendet, noch daß sie mit Kunstseide zusammen verarbeitet werde. In keinem Falle würde er auch nur einen Heller Schadenersatz leisten.

So standen Wirkwarenfabrikant, Färber und Konfektionär einander gegenüber, jeder sich frei von Schuld fühlend. Es war nun meine Aufgabe zu entscheiden, wen von den drei Interessenten nachweislich die Schuld an diesem Falle treffe.

Die mikroskopische und chemische Untersuchung der Kunstseide brachte zunächst darüber Aufklärung, wieso nur ein Teil derselben beim Naßwerden durch Meerwasser angefärbt wurde, ein anderer aber nicht. Es war nämlich bei einem und demselben Badekostüm sowohl Chardonnet- als auch Viskoseseide verwendet worden. Diese beiden Seidenarten können unter andern durch die mikroskopische Untersuchung ihrer Querschnitte von einander unterschieden werden. Nun ist es dem Textilchemiker bekannt, daß sich die verschiedenen Kunstseiden Farbstoffen gegenüber verschieden verhalten. Während nämlich die Chardonnetseide beim Färben sich so wie Schafwolle verhält, wird die Viskoseseide wie Baumwolle gefärbt. Wie weiter konstatiert werden konnte, war jene Kunstseide, die angefärbt wurde, Chardonnetseide.

Der Konfektionär kauft die Kunstseide vielfach vom Zwischenhändler; dieser hat aber meistens Kunstseiden verschiedener Provenienz auf Lager und der Konfektionär, der über die Herstellung und Zusammensetzung der Kunstseide kaum näher unterrichtet sein dürfte, glaubte wohl, da eine Kunstseide der andern ähnlich sieht, dieselben zusammen verwenden zu können. Daß dies aber in vielen Fällen nicht angeht, hat die Praxis schon wiederholt gelehrt.

Ich prüfte ferner den Grad der Echtheit des schwarzgefärbten Trikots. Ein Stückchen des schwarzen Trikots verflocht ich mit weißer Baumwolle und weißer Schafwolle und wusch das ganze mit gewöhnlicher Kernseife und Wasser: Die Seifenlösung trübte sich nur ganz unmerklich, die mitverflochtenen weißen Wollen blieben weiß. Die Ware war also genügend waschecht. Anders stand es jedoch mit der Wasserechtheit. Als ich nämlich zwei Proben von gefärbtem Trikot in Verbindung mit ungefärbter Baumwolle und eben solcher Schafwolle einmal in gewöhnliches Wasser und ein andermal in Wasser, in welchem ich etwas Kochsalz vorher auflöste — um dem natürlichen Salzgehalt des Meerwassers Rechnung zu tragen —, über Nacht einlegte, da zeigte sich am nächsten Tag, daß jene in Salzwasser gelegene Probe nicht nur Farbe gelassen, sondern die mitverflochtene Schafwolle (etwas sogar auch die Baumwolle) deutlich angefärbt hatte.

Dieser Versuch bewies unzweideutig, daß das Trikot zwar auch wasserecht, nicht aber „meerwasserecht" gefärbt war. Ich muß gestehen, daß diese letztgenannte Echtheit wohl selten mit in Betracht gezogen wird, wenn man in der Praxis von echtgefärbter Ware spricht. Weder der Färber, noch der Wirkwarenfabrikant konnten voraussehen, wozu die Trikotware verwendet werde. Es fiel

*) In diesem Vortrage wurden mehrere textilchemische und textiltechnische Arbeiten, die der Redner entweder im Auftrage des Gerichtes oder als Experte von Textilfirmen im Laufe der letzten Jahre ausführte, an Hand von Demonstrationsmaterial (des „Corpus delicti") mitgeteilt.



mir zwar nicht schwer, aus der Fülle von schwarzen Teerfarbstoffen einen solchen herauszufinden, mittelst welchem auch meerwasserechte Färbungen erhalten werden können, doch konnte weder der Wirkwarenfabrikant noch der Färber als schuldig bezeichnet werden; vielmehr hatte der Konfektionär selbst die Schuld zu tragen.

Dieser Fall lehrt wohl deutlich, wie notwendig es ist, den Färber — dem ja meist die Schuld bei allen möglichen Anständen gegeben wird — zu informieren, wozu eine gefärbte Ware verwendet werden soll. Da dies aber nicht immer möglich ist, so muß zumindest von dem Auftraggeber der Grad der erwünschten Echtheit genau angegeben werden.

Plastische Maße für Goldleisten. Es wird nachstehende Komposition empfohlen: 8 Teile gequollener Leim von hoher Gallertfestigkeit, 32 Teile Wasser, 40 Teile Schlemmkreide, 16 Teile Papierbrei und 4 Teile Leinölfirnis. An Stelle von Leim kann man zur Herstellung der für Rahmenleisten benutzten Tonholzmassen auch Dextrin oder Kasein als Bindemittel verwenden; diese Massen sind ebenfalls bearbeitungs- und politurfähig sowie bei Mitverwendung von Glyzerin auch hinreichend elastisch. Zur Lösung des Kaseins verwendet man im vorliegenden Fall am besten Kalk oder Borax, und seien nachstehend zwei geeignete Kompositionen genannt: 10 Teile Kasein, 12 Teile gelöschter Kalk, 36 Teile Wasser, 2 Teile Glyzerin, 35 Teile Schlemmkreide, 5 Teile Holz- oder Korkmehl. Oder 8 Teile Kasein, 4 Teile Borax, 47 Teile Wasser, 35 Teile Kreide, 6 Teile Asbestmehl. Diese Kompositionen sind in gleicher Weise für Verzierungsmassen verwendbar wie die bekannten Gips-, Zellulose- und Papiermachémassen. Durch das D. R.-P. Nr. 89 542 ist eine plastische Masse aus Leim, Asbest, Wasserglas und Füllmitteln geschützt. Nach dem D. R.-P. Nr. 186 388 dient als Bindemittel für Füllkörper zur Erzielung plastischer Massen mit Ammoniak schwach angelöstes Kasein, dem zur Härtung Quebrachoextrakt und Hexamethyltetramin zugesetzt werden. In dem D. R.-P. Nr. 234 299 wird eine Masse aus Leim, Papier oder Zellstoff, Glyzerin, Tannin, Harz und Ammoniak beschrieben. Das D. R.-P. Nr. 240 796 ist auf die Herstellung einer plastischen Masse aus einer Mischung von Kreide, Kaolin, Leinöl, Kopalharz und Paraffin erteilt. Nach D. R.-P. Nr. 242 466 wird eine plastische Masse dadurch erzielt, daß man die Füllmittel mit gemahlenem Leim oder Gelatine innig vermischt und dieses Pulver dann mit Wasser bis zur Erreichung der gewünschten Konsistenz verknetet. Auch die Abfallauge der Sulfitzellulosefabriken wird als Bindemittel für plastische Massen benutzt (D. R.-P. Nr. 136 322, 142 862 u. 161 675).
(Techn. Rundschau.)

Verwertung von Lederabfällen von Schlagriemen und Treibriemen. Bei der Verwertung solcher Lederabfälle ist immer die Größe und auch die zur Verfügung stehende Menge derselben maßgebend. Sind die Abfälle groß (mindestens 10 : 20 cm), so können sie vorteilhaft an Lederausschnittgeschäfte verkauft werden. Kleine Abfälle können verschiedene Verwendung zu Kunstleder, Lederkohle, Ledermehl, als Zusatz beim Trommelpolieren usw. finden. Ueber die Herstellung von Ledermehl und Lederkohle findet sich Näheres in Nr. 30, Jahrgang 1913 der „Werkmeister-Zeitung". Zur Herstellung von Kunstleder verkauft man die Abfälle am besten an eine Kunstlederfabrik. Bemerkt sei noch, daß sich die Verwertung von Lederabfällen zur Herstellung von Lederkohle und Ledermehl nur lohnt, wenn sehr große Quantitäten davon zur Verfügung stehen, da erstens die Anlagen ziemlich kostspielig sind und zweitens auch die Konkurrenz in diesen Artikeln groß ist. (Werkmeister-Ztg.)

Wozu werden Korkabfälle verwendet? Gegenwärtig werden jährlich etwa 6 Milliarden Flaschenkorke im Gewicht von 500,000 bis 600,000 Kilogramm hergestellt, wobei jedoch gegen 65 Prozent als Abgang wegfallen. Da unsere Technik und Industrie aber längst gelernt hat, auch scheinbar nutz- und wertlose Abfälle zu verwenden, so dienen auch jene Abfälle und ebenso die bereits gebrauchten Korke zu gar vielen Zwecken. Die dünnen Korkplatten, aus denen keine Pfropfen geschnitten werden können, geben ausgezeichnete Einlagesohlen für das Schuhwerk. Ferner benutzt man sie zur Wandbekleidung, zur Umhüllung von Dampfleitungen und -zylindern und als Schwimmer (Rettungsringe, Korkwesten, Schwimmgürtel u. a. m.) sowie zur Herstellung von Korkteppichen und Linoleumbelag, wofür auch alle sonstigen Abfälle und die zerkleinerten alten Pfropfen benutzt werden. Das in kleine Stücke geschnittene Material eignet sich gut zur Füllung von Kopfkissen und Matratzen. Ferner macht man aus zerkleinerten alten Korken und Korkabfällen mit Zement als Bindemittel sogenannte Korksteine, die wegen ihrer Leichtigkeit und als schlechte Wärmeleiter ein geschätztes Baumaterial für mancherlei Zwecke geben. Man hat sogar schon Pflastersteine aus grob gemahlenem Kork, gemischt mit Asphalt und dergleichen, gefertigt und mit günstigem Erfolg erprobt. Die 1860 vom Engländer Walton erfundene Linoleum- oder Korkteppichfabrikation hat sich zu einem blühenden Industriezweige entwickelt, der seit Jahren auch in Deutschland mit großem Erfolg gepflegt wird. Das Linoleum besteht aus ganz fein gemahlenem Korkabfall, der, mit oxydiertem Leinöl vermischt, auf Juteleinwand aufgetragen wird.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39a. B. 62 032. Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Geweben. — Compagnie Française des Applications de la Cellulose, Paris. — 18. II. 11. (1. III. 10.)

81c. C. 22 007. Behälter zum Aufbewahren, Transportieren und Abgeben dickflüssiger und teigiger Substanzen, welcher durch einen im Innern des Behälters angeordneten, in bekannter Weise bewegten Kolben entleert wird. — Craven Engineering Company, Pittsburgh, V. St. A. — 5. VI. 12.

29b. O. 8500. Verfahren zur Verarbeitung von Weidenruten auf spinnbare Fasern und ein anderweitig verwendbares Material. — Oesterreichische Filzkorkwerke Gesellschaft m. b. H., Krasna, Mähren. — 15. III. 13.

29a. P. 30 586. Vorrichtung zur Herstellung von Fäden oder häutchenartigen Gebilden aus Zellulose durch Einspritzung einer Zelluloselösung durch feine Oeffnungen in einen Strom der Fällflüssigkeit. — Augustin Pellerin, Trouville, Frankreich. — 29. III. 13. (1. IV. 12.)

Erteilungen:

12o. 268 100, 268 101 und 268 102. Darstellung von Isopren. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 9. VIII. 12, 11. II. 13, 19. XI. 12.

39a. 268 027. Verfahren und Maschine zur Gewinnung von Gummi aus gummihaltigen Rinden und anderen Pflanzenteilen. — Fritz Kempter, Stuttgart. — 9. III. 11.

39b. 267 992. Verfahren Zelluloid für Stoffe, welche in Wasser gelöst oder suspendiert sind, insbesondere für Lösungen von Farbstoffen und Gerbmitteln aufnahmefähig zu machen. — Carl Späth, Berlin-Steglitz. — 2. VII. 11.

39b. 267 993 und 267 994. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk; Zus. z. Pat. 267 277. — Dr. Carl Harries, Kiel, Bismarckallee 12. — 29. XII. 12.

29b. 268 261. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden oder Gebilde aus Kupferzelluloselösung. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G., Elberfeld, und Dr. Emil Bronnert, Mülhausen-Dornach. — 3. IX 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Dezember 1913 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.—, Ausland M. 22.—, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3. Jahrgang Nr. 24

Neuere Ersatzstoffe und Präparate der Lackbranche.

Von Professor Max Bottler-Würzburg.

In meiner früheren Abhandlung (Kunststoffe 1912, **2**, 9) wurde schon erwähnt, daß die Herstellung von Harzprodukten, welche als Ersatzstoffe für natürliche Harze dienen sollen, nur nach patentierten Methoden erfolgt. Hierzu ist weiter zu bemerken, daß von den harzartigen Körpern, die nach den neueren Verfahren erzeugt werden, im ganzen nur wenige für die Verwendung in der Lackfabrikation geeignet erscheinen. Man benutzte seither zur Erzeugung harzartiger Produkte in den meisten Fällen Phenole, Kresole, Alphanaphthol usw., welche mittels Formaldehyd (Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin usw.) bei Gegenwart eines Lösungsmittels (Säure usw.) und eines Verdünnungsmittels kondensiert wurden. Von den Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten erscheint Bakelite, über dessen Verwendung man schon wiederholt berichtete, besonders deshalb erwähnenswert, weil sich gegenwärtig „Bakelitefirnis" und „Bakelitelack" im Handel vorfindet. „Bakelite A" (festes Bakelite), welches jetzt in Form gelblichrötlicher oder rötlicher, durchsichtiger, harzähnlicher Bruchstücke, welche einen phenolartigen Geruch besitzen, im Handel vorkommt, ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde und zerbrechlich; es läßt sich leicht zu einem weißgelblichen Pulver zerreiben und ist schmelzbar. In Alkohol (hochprozentig) und Azeton, zwei Lösungsmitteln, die für die Lackfabrikation in Betracht kommen, ist Bakelite A löslich. Man kann es deshalb zur Herstellung von sogenannten Bakelitefirnissen verwenden. Letztere sind zurzeit Lösungen von 50 und mehr Teilen Bakelite A in 100 Teilen hochprozentigem Spiritus. Zur Verdünnung des Bakelitefirnisses dient hochprozentiger Alkohol, Azeton, Amylalkohol usw. Von letzterem darf man aber nur eine gewisse Menge zusetzen, da sich sonst der Firnis trübt. Der zur Verdünnung von Bakelitefirnis benützte Alkohol muß unbedingt möglichst hochprozentig sein. Wird z. B. Bakelitefirnis mit Spiritus (85,6 Gew. % = 90 Vol. % enthaltend) entsprechend verdünnt und mit dieser Mischung ein Ueberzug auf Glas bezw. Metall hergestellt, so tritt Trübung ein. Allerdings verschwindet letztere meist nach einiger Zeit wieder. Die durch Verdünnung von Bakelitefirnis mit Alkoholen (hochprozentigem Aethylalkohol, Amylalkohol) erhaltenen Präparate heißen „Bakelite-Lacke". Letztere stellen — je nach dem Grade der Verdünnung — gelbe bis hellbräunliche Flüssigkeiten dar, während Bakelite-Firnis in Form einer dicken, rotbraunen Flüssigkeit im Handel vorkommt. Auf Glas, Metall usw. gestrichen, erhält man mit Bakelite-Lack und Bakelite-Firnis klare, glänzende Ueberzüge. Auch auf Holz und Pappe lassen sich mit Bakelite-Firnis lackartig glänzende Ueberzüge herstellen; es ist jedoch nötig, mehrfache Anstriche zu machen, da wegen der porösen Beschaffenheit dieser Materialien der erste Aufstrich gewissermaßen aufgesaugt wird. Es ist erst in neuester Zeit gelungen, Bakelite-Lack herzustellen, mit welchem man glatte Ueberzüge auf Metall erzeugen kann. Bakelite-Lack und Bakelite-Firnis sind zu vielfacher Benützung geeignet. Bakelite-Lack findet jetzt hauptsächlich Anwendung zum Ueberziehen von Metallen. Bakelite-Firnis läßt sich z. B. als Schutzanstrich für Metalle — um Rostbildung zu verhindern — gebrauchen. Er dient auch für Anstrichzwecke in Krankenhäusern, Schlachthäusern, Brauereien usw., da er desinfizierende Eigenschaften besitzt. Es dürfte Erwähnung verdienen, daß man weiches Holz durch Imprägnieren mit flüssigem Bakelite A oder mit Firnis und Bakelisieren in ein hartes, wasser- und fäulnisbeständiges Material verwandeln kann, welches sich für Tanks in chemischen Fabriken und Färbereien eignet.

Hervorzuheben ist, daß sich der mit Bakelite-Firnis (bezw. Bakelite-Lack) erzeugte Ueberzug als „widerstandsfähig" gegen die Einwirkung von Chemikalien (verdünnte Säuren, Laugen), erweist. Die mit Bakelite-Lack überzogenen Gegenstände sind auch gegen die Einwirkung von Oel, Petroleum und Spiritus geschützt. Ferner kann dieser Lack zum Lackieren von Gegenständen (z. B. Lampenschirme, Lampenteile), welche der Hitze stark ausgesetzt sind, verwendet werden. Bei längerem Erhitzen geht Bakelite A zunächst in das in der Kälte feste, in der Wärme aber gummiartig-plastische, aber unschmelzbare Bakelite B und schließlich in das auch unschmelzbare (im allgemeinen auch in der Wärme nicht mehr plastische) Bake-

lite C über. Letztere sehr widerstandsfähige Modifikation wird bekanntlich technisch vielfach verwertet. Auch Bakelite B, welches z. B. in Aceton oder in Terpineol nur aufquillt, aber nicht löslich ist, eignet sich nicht zur Lackbereitung. Es wurde schon früher erwähnt, daß bei der Kondensation von Phenol (im Ueberschuß) mit Formaldehyd — besonders bei Anwendung von Säure (bezw. sauren Substanzen) — und längerem Erhitzen harzähnliche Produkte gebildet werden, welche wegen ihrer größeren oder geringeren Schmelzbarkeit und Löslichkeit in den in der Lackfabrikation gebräuchlichen Lösungsmitteln (Alkohol usw.) als Ersatzstoffe für natürliche Harze (Schellack, Kopal u. dgl.) dienen sollen. Für diese Klasse von harzartigen, phenolartig riechenden Körpern wurde von Baekeland die Bezeichnung „Novolack" in Vorschlag gebracht. Durch Erhitzen im Vakuum läßt sich aus „Novolack" das bei der Herstellung dieses Präparates verwendete überschüssige Phenol beseitigen; es wird aber hierbei die Schmelzbarkeit und Löslichkeit des Produktes verringert und schließlich wird es wieder unschmelzbar. Man kann aus diesem Grunde ein solches Verfahren nicht anwenden, wenn ein in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösliches und so zur Lackfabrikation dienliches Harzprodukt erzielt werden soll. Neuerdings verwendet man sehr geringe Säuremengen zur Kondensation und erhält besonders hellfarbige Produkte; die Reaktion (Chem. Ztg. 1913, p. 736) erfordert aber dann längere Zeit. Es ist in neuerer Zeit auch gelungen, mittels o-Kresols, das bekanntlich einen unangenehmen Geruch besitzt, nach verschiedenen Methoden [1]) geruchlose, harzartige Körper (Novolack) zu erzeugen. Von H. Lebach (Chem. Ztg. 1913, p. 723) wurde darauf hingewiesen, daß der niedrigere Siedepunkt des o-Kresols (188° C) hierbei keine Rolle spielen kann, denn die reine, kristallisierte Karbolsäure mit einem noch etwas niedrigeren Siedepunkt (182—184° C) liefert bekanntlich ein phenolartig riechendes Harzprodukt; auch Bakelite besitzt einen phenolartigen Geruch.

J. Bahret (D.R.P. 257065 v. 16. II. 1911) will künstlichen Bernstein mittels Kopal herstellen. Letzterer (z. B. 100 kg) soll zu diesem Behufe zunächst in Azeton (75 kg) oder dergl. aufgelöst werden. Dem entstandenen Brei mengt man dann Farbstoffe (z. B. Ultramaringrün oder weiße Farbe ca. 20—30 kg) bei. Nach gründlichem Mischen wird zunächst bis zum Schmelzen erhitzt, um das Azeton zu verflüchtigen. Bei 300° C ist das Schmelzen in etwa 3/4 Stunden beendet. Man gießt alsdann die dünnflüssige Masse in Formen und läßt sie unter Preßdruck erkalten. Das Preßgut wird in beliebige Stücke geschnitten, und es soll dann wie echter Bernstein verarbeitet werden können.

Chemisch indifferente Anstrichs- und Imprägniermittel können mittels hochchlorierter Chlorierungsprodukte (D.R.P. Nr. 248779 vom 23. VIII. 1910 ab, ausgegeben d. 1. Juli 1912 für C. F. Boehringer u. Söhne in Mannheim-Waldhof) vegetabilischer und animalischer Oele, Fette, Wachse, ferner von Chlorierungsprodukten der Harze bezw. ihrer Destillationsprodukte, des Erdöls bezw. der Erdölfraktionen, der Erd- und Montanwachse erzeugt werden. Unter hochchlorierten Produkten der genannten Materialien wurden zunächst solche verstanden, welche man durch sehr energische Einwirkung von Chlor auf die betreffenden Ausgangsstoffe bei höherer Temperatur und ev. unter Druck und Verwendung geeigneter Lösungsmittel herstellte. Da sich alle diese, mindestens 30 Prozent Chlor enthaltenden Produkte (z. B. hochchlorierte vegetabilische Oele, Kolophonium, Herzöle, Erdöl, Ligroin, Paraffin, Ozokerit, Zeresin usw.) durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse auszeichnen, erscheinen sie zur Verwendung als Anstrichs- und Imprägnierungsmittel sehr geeignet und man benützt sie auch entweder für sich oder gelöst in verdunstbaren organischen Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Aether, Benzin, Terpentinöl etc.) zu den genannten Zwecken. Die Chlorierungsprodukte lassen sich leicht mit Leinöl, Lacken und anderen Anstrichsmitteln kombinieren und die Lösungen (für sich oder in Mischung) sind geeignet zur Aufnahme von Pigmenten (Eisenoxyd, Zinkweiß usw.). Man kann die neuen Anstrichs- und Imprägniermittel bei Metallen, Geweben, Holz, Leder und dergl. benützen. Um hochchlorierte Produkte der oben erwähnten Materialien (Oele — wie Leinöl, Holzöl, Kottonöl — und Harze, z. B. Kolophonium, ferner Paraffin usw.) zu erhalten, leitete man (nach einem späteren Verfahren) Chlor in die Tetrachlorkohlenstofflösung dieser Stoffe zunächst bis zum Sinken der Reaktionstemperatur. Da neuerdings [1]) gefunden wurde, daß die Reaktion beim Sinken der Reaktionstemperatur noch nicht beendet ist, setzte man das Einleiten von Chlor noch weiter fort und erzielte schließlich Produkte von ca. 60 Prozent Chlorgehalt, welche einen ausgesprochenen Harzcharakter besitzen und als Ersatz für natürliche Harze dienen können. In neuester Zeit (Pat. Boehringer und Söhne, Mannheim-Waldhof) hat sich herausgestellt, daß eine energische Chlorierung der verschiedenen Materialien (Oele, Fette, Harze, Wachse, Paraffin, Erdöl usw.) in Tetrachlorkohlenstofflösung besonders glatt durchführbar ist, wenn man die Einwirkung des Chlors in Gegenwart von chemisch aktivem künstlichem oder natürlichem Licht vornimmt. Es ist dadurch gelungen, hochchlorierte reinere Körper zu erzielen. Hochchloriertes Kolophonium hat jetzt einen Erweichungs- und Verflüssigungspunkt von 150° bezw. 115°, während es früher — erzeugt durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Harzes in Tetrachlorkohlenstoff bis zum Sinken der Reaktionstemperatur — nur einen Erweichungs- bezw. Schmelzpunkt von 57° bezw. 94° besaß. Die mir zu Versuchszwecken vorgelegten neuen Produkte zeigten ausgesprochenen Harzcharakter. Sie kommen alle in Form geruchloser glänzender Bruchstücke vor, welche sich wie Harze zerkleinern lassen. Von den einzelnen Proben stellt z. B. Nr. a. 351 ein fast farbloses, nur schwach gelblich gefärbtes, klares und durchsichtiges Harz dar, das zu einem weißen Pulver zerrieben werden kann. In Alkohol ist das Präparat nicht löslich, jedoch löst es sich klar und vollständig in Tetrachlorkohlenstoff und Terpentinöl; auch in Benzin ist es fast völlig löslich. Die Proben a. 360, a. 400, a. 405, a. 418 sind hell (gelbbraun) bis dunkelbraun gefärbt und weisen einen glänzenden Bruch auf. Probe a. 422 ist von dunkelbrauner bezw. dunkelgrünlichbrauner Färbung; dieses Präparat erinnert — seinem Aussehen nach — an Kauri- bezw. Manilakopal. Aus ihren Lösungen trocknen die neuen harzartigen Körper wie Harze aus. So erhielt man z. B. auf Glas- bezw. Metallplatten, die mit Tetrachlorkohlenstoff-, Terpentinöl- bezw. Benzin-Lösungen der Probe a. 351 bestrichen wurden, farblose Ueberzüge. Auch mit Oelen, wie Lein-

[1]) D. R.-P. Nr. 201261, 206904, 219728 (Chem. Ztg. Rep. 1908, p. 163; 1910, p. 172).

[1]) D. R.-P. 256856 vom 19. XI. 1910 ab, ausgegeben am 22. II. 1913 für C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof.



öl und ähnlichen Stoffen bilden sich stark glänzende Häute (Ueberzüge). Die Präparate können allein oder mit Oelen zusammen mit Pigmenten aller Art vermischt werden. Aus den vorliegenden Darlegungen ergibt sich, daß die neuen harzartigen, geruchlosen Produkte für die Lackfabrikation von Bedeutung sind, da sie sich praktisch verwerten lassen. Es dürfte hier noch anzuführen sein, daß man hochchlorierte Derivate vegetabilischer Oele, Fette, Wachse, Erdöle usw., sowie der Erd- und Montanwachse, auch als Zusatzmittel zu Kautschuk verwenden kann. Durch Zusatz der genannten Stoffe (z. B. Chlorleinöl), welche harzartigen Charakter haben und spröden Harzen gleichen, läßt sich ein Teil des Kautschuks in wirksamer Weise ersetzen. Es kann auf das diesbezügliche Verfahren (D. R. P. Nr. 262 563 v. 29. V. 1912 ab, ausgegeben 14. VII. 1913) hier nicht näher eingegangen werden. Viele der hochchlorierten Produkte, wie z. B. Chlorparaffin, Chlor-Ozokerit, zeichnen sich durch große chemische Indifferenz aus. Kochende 65 prozentige Salpetersäure, konzentrierte Salzsäure, 10 prozentige Natronlauge, vermögen auch während längerer Zeit nicht auf die erwähnten harzartigen Körper einzuwirken.

Nach einem eigenartigen Verfahren fabriziert L. Collardon (Franz. Pat. 453 395 v. 20. I. 1913) wasserfeste Schutzfirnisse und -farben. Phenole werden unter Zusatz von giftigen Metallsalzen (Kupfer-, Blei-, Arsenverbindungen) mit Formaldehyd im Autoklaven kondensiert und dann wird das erhaltene Produkt entwässert. Nach dieser Darstellungsweise erhält man ein Metallsalze enthaltendes Phenol-Formaldehydharz. Der Erfinder vereinigt letzteres mit Zelluloseestern und löst es dann (nebst Farbstoff) in Lösungsmitteln, wie Dichlorbenzol ($C_6\ H_4\ Cl_2$), Trichloräthylen ($C_2\ H\ Cl_3$, S. P. 88°) usw. auf. Kautschuk und Harze sollen den Phenolen, welche als Lösungsmittel wirken, beigegeben und bei Firnissen auch noch Peroxyde hinzugefügt werden. Das Verfahren dürfte nicht billig zu stehen kommen. L. Collardon benutzt zur Lösung Trichloräthylen, das zurzeit vielfach als Lösungsmittel für Harze und dergl. Anwendung findet. Man gebraucht zu letzterem Zwecke auch Dichloräthylen ($C_2\ H_2\ Cl_2$, S. P. 55°), Perchloräthylen ($C_2\ Cl_4$, S. P. 121°, Tetrachloräthan ($C_2\ H_2\ Cl_4$, S. P. 147) und Pentachloräthan ($C_2\ H\ Cl_5$, S. P. 159°).[1]) Feuers- und Explosionsgefahr ist bei Verwendung dieser Lösungsmittel ausgeschlossen.

Neuerdings werden zur Fabrikation von Zaponlacken statt des teueren Amylazetates bezw. Azetons, Dinitrotoluols usw. die billigen Ester von völlig hydrierten Phenolen, z. B. Zyklohexanolformiat, Zyklohexanolazetat usw. (D. R. P. Nr. 251 351 v. 6. IX. 1911, veröffentl. 18. IX. 1912, f. Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.) mit oder ohne Zusatz von anderen Lösungs- oder Quellungsmitteln verwendet. Die Ester von völlig hydrierten Phenolen sind wenig feuergefährlich, besitzen ein gutes Lösungsvermögen (für Nitrozellulose bezw. Nitrozellulose und Kampfer), sind leicht beweglich, verdunsten schnell und hinterlassen die gelösten Zelluloseester in Form eines sehr elastischen haltbaren Ueberzuges. So kann man z. B. eine Lösung von 1 Teil Nitrozellulose und 1 Teil Kampfer in 60 Teilen Zyklohexanolazetat als „Zaponlack" verwenden.

Firnisse sollen nach einem von F. E. Matthews, London, (Engl. Pat. 16 277 v. 14. VII. 1911) angegebenen Verfahren in der Weise herzustellen sein, daß man ein durch Polymerisieren von Styrol ($C_8\ H_8$) mittels Erhitzen erhaltenes Produkt in flüchtigen Lösungsmitteln, wie Xylol [$C_6\ H_4\ (CH_3)_2$, Steinkohlenteerxylol] oder Solventnaphtha auflöst. Styrol ($C_6\ H_5 - CH = CH_2$) findet sich im Steinkohlenteer, wahrscheinlich als Abbauprodukt gewisser Säuren; es stellt eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit dar, welche bei 146° siedet. Beim Aufbewahren verwandelt sich Styrol in das polymere Metastyrol, eine amorphe, durchsichtige Masse. Nach einem Verfahren von A. Cohn, Neukölln, (Engl. Pat. 8194 v. 4. IV. 1912)[2]) kann man Firnisse und Lacke aus chinesischem Holzöl und Terpenen, Terpenderivaten (Terpineol) oder ätherischen Oelen, welche Terpene mit einem Siedepunkt von mindestens 170° C enthalten, oder mit Terpentinöl, Kienöl, die durch Belichten oxydiert wurden, erzeugen. Empfehlenswert ist ein Zusatz von Trockenmitteln, fetten Oelen, Harzen oder dergleichen.

Zu diesem Verfahren ist zu bemerken, daß man bekanntlich chinesisches Holzöl — nach entsprechender Vorbehandlung — zur Herstellung von Lacken und Firnissen verwenden kann. Das Holzöl wird durch Erhitzen und längeres Stehenlassen „geklärt", wieder erhitzt, wobei es eine dickere Konsistenz annimmt, abgekühlt und mit Bleiglätte vermengt. Dann wird dem Oel die zur Firnisherstellung nötige Menge Terpentinöl beigemischt. In neuerer Zeit werden zur Bereitung von sogenanntem Holzsäurelack an Stelle des Holzöls die freien Fettsäuren dieses Oeles, welche man mittels eines zur Verseifung von Oelen gebräuchlichen Verfahrens gewinnt, verwendet. Man soll bei Verwendung der freien Fettsäuren des Holzöls selbst harte Kopale in Lösung bringen können. Terpene (siehe obiges Pat.) mit Siedepunkten über 170° C sind: Limonen, Dipenten (S. P. 175°), Terpinolen (S. P. 185°), Terpinen (S. P. 180°), Sylvestren (S. P. 176°).

Abgesehen von den bereits besprochenen Präparaten der Lackbranche (Bakelitefirnis, Holzsäurelack, Lösungen hochchlorierter Derivate vegetabilischer Oele, Harze u .dgl.) verdienen noch einige neuere Lackprodukte erwähnt zu werden. Es ist zunächst hervorzuheben, daß zurzeit allenthalben das Bestreben vorherrscht, solche erstklassige Lackprodukte zu erzeugen, welche den verschiedenen Zwecken der späteren Verwendung in jeder Hinsicht entsprechen. Von den diesbezüglichen Erzeugnissen der modernen Lackindustrie erscheint eine eigenartige emaillelackähnliche Farbe, genannt „Asopilfarbe", erwähnenswert. Durch richtige Auswahl und passende Zusammensetzung geeigneter, jedoch in der chemischen Industrie bereits bekannter Rohstoffe, sowie auch sorgfältige Durchführung des Schmelzprozesses und längere Lagerzeit, ist es gelungen, ein Lackprodukt herzustellen, das besonders in bezug auf Ausgiebigkeit, Trockendauer, Elastizität, Säure- und Alkali-Festigkeit und Wetterbeständigkeit weitgehenden Ansprüchen genügt. „Asopilfarbe" (Rosenzweig u. Baumann, Kassel) ist eine sehr gut deckende Hochglanzfarbe, welche sich bei den von mir angestellten Versuchen sowohl gegen Säuren (z. B. 10 prozentige Salzsäure, 25 prozentige Schwefelsäure) als auch Alkalien (z. B. 10 prozentige Ammoniakflüssigkeit, 25 prozentige heiße Sodalösung) und Kochsalzlösung (10 prozentig) sehr widerstandsfähig erwies. Da ferner die Asopilfarbe auch Widerstandsfähigkeit gegen die Atmosphärilien besitzt und sogar nach ca. 8 wöchentlicher Einwirkung der letzteren unverändert blieb und dabei an Härte erheblich zunahm,

[1]) Bosnische Elektrizitäts-Akt.-Gesellschaft, Wien I, Tegetthoffstraße 7.

[2]) Chem. Ztg. Rep. 1913, p. 542.



so dürfte sich den von mir früher besprochenen Emaillelackfarben, welche gewissermaßen als Ersatzprodukte für japanischen Lack dienen können, zuzurechnen sind.

Im Handel kommt unter der Bezeichnung „Ferrol-Kopalith" (Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert, Biebrich a. Rhein) ein Lackprodukt vor, das als „Säure- und Rostschutzlack" dienen soll. Ferrol-Kopalith stellt eine rotbraune, lackartige Flüssigkeit dar, mit welcher man auf Metallplatten gelblich gefärbte, glänzende Ueberzüge herstellen kann, die sich z. B. gegen Säuren widerstandsfähig verhalten. Auf Grund mehrerer Versuche konnte auch festgestellt werden, daß „Ferrol-Kopalith" als Rostschutzlack sehr gute Dienste leistet.

Bezüglich der jetzt vielfach benützten Zapon- und Kollodium-Lacke ist anzuführen, daß sie infolge des zu schnellen Verdunstens der Lösungsmittel ungemein rasch trocknen. Die mit solchen Lacken hergestellten Ueberzüge neigen deshalb zum Rissigwerden. Um letzteres zu verhüten, fügt man in neuerer Zeit den genannten Lacken 1 Prozent Rizinusöl bei. Durch Versuche ließ sich zunächst ermitteln, daß ein solcher Zusatz ein zu schnelles Trocknen und damit auch das Rissigwerden verhütet. Weiter wurde gefunden, daß durch Zusatz von Rizinusöl, welches in einer Menge bis zu 3 Prozent (vom Lackgewicht) Anwendung finden kann, auch die Haltbarkeit des Zaponlackes erhöht wird. In neuerer Zeit wird im Automobilbau und in der Aviatik statt des feuergefährlichen Zelluloid vielfach Zellon, über das in dieser Zeitschrift schon wiederholt berichtet wurde, verwendet. Da sich mittels Zellonlösungen auf Aeroplantragflächen wasser- und gasdichte, glatte, emailleartige Ueberzüge herstellen lassen, die weder durch Oel, noch durch Benzin, Benzol, Petroleum oder Seife angegriffen werden, so wurden zunächst für die Zwecke der Aviatik Zellonlösungen bezw. Zellonlacke (Zellonäroplanlack, Hydroplanlack) verwendet. Gegenwärtig kommen Zellonlacke (Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft Köln a. Rhein, Pat. Eichengrün), meist in Form farbloser oder schwach gelblich gefärbter Flüssigkeiten, welche einen eigenartigen, durchdringenden Geruch und eine dünn- oder dickflüssige Konsistenz besitzen, im Handel vor. Man kann die Lacke durch Eintauchen, Aufgießen und Aufwalzen, sowie auch durch vorsichtiges Streichen (mit ganz trockenen Pinseln) verarbeiten. Es lassen sich auf den zu behandelnden Gegenständen (z. B. Maschinenteile) einheitliche, zusammenhängende, homogene, farblose oder gefärbte Ueberzüge erzeugen, welche nicht nur isolierend wirken, sondern auch Schutz gegen Feuchtigkeit, Fette, Oele, sowie gegen Petroleum, Benzin, Schmieröle, Luftoxydation usw. gewähren. Wegen der Flüchtigkeit der Lösungsmittel trocknen die Zellonlacke in der Kälte ungemein rasch an und die Erhärtung der Ueberzüge erfolgt in kürzester Zeit. Eine Ofentrocknung ist im allgemeinen nicht erforderlich; nur für gewisse Zwecke, z. B. bei der Drahtisolation, erwärmt man behufs Beschleunigung des Trocknens auf ca. 30 bis 40° C. Zur Vermeidung von Feuchtigkeitsanziehung und Schlierenbildung wird das Trocknen der konzentrierten Tauchlacke zweckmäßig unter Schutz vor Luftzug in einem geschlossenen Raume oder Behälter vorgenommen. Auf die vielen Anwendungsgebiete der Zellonlacke kann hier nicht näher eingegangen werden.

Gummierte Stoffe.

(Schluß.)

Von Gerhard Hübener.

Ein geringes Verdecken durch den Puder läßt sich jedoch nicht vermeiden und muß daher mit Rücksicht hierauf die Farbe stets entsprechend etwas heller, dunkler oder greller gewählt werden. Der eingepuderte Stoff wird dann auf einer Bürstmaschine abgebürstet, wodurch der Puder gleichmäßig verteilt und der Ueberschuß desselben entfernt wird, alsdann läuft der Stoff noch durch die Walzen eines Kalanders, wobei erreicht wird, daß der Puder mehr in die Mischung eindringt und die Oberfläche glatt wird. Nachdem dies geschehen ist, wird die gummierte Seite kalt vulkanisiert. Der Stoff gleitet zu diesem Zweck straff gespannt mit der gummierten Seite über eine aus einem Holzkasten, welcher mit Bleiblech ausgeschlagen ist, ein wenig hervorragende Holzrolle. Der Kasten ist kurz vorher mit der frisch bereiteten Vulkanisierflüssigkeit, welche aus einer Lösung von einem bis zweieinhalb Teilen Schwefelchlorür in hundert Teilen Schwefelkohlenstoff besteht, gefüllt worden. Die Walze, welche in die Flüssigkeit eintaucht, nimmt nun bei ihrer Umdrehung so viel von derselben mit, daß die Gummischicht des Stoffes genügend von ihr benetzt wird, um zu vulkanisieren. Sofort nach diesem Prozeß wird dann häufig die gummierte Seite mit Ammoniakwasser abgespült, indem man den Stoff unter einem Stahlmesser hindurchzieht, über welchem sich das Gefäß befindet, aus dem ständig das Ammoniakwasser herausfließt. Zum Trocknen läuft der Stoff darauf schließlich über eine Wärmetrommel. Auf diese Weise gelingt es, nach der Vulkanisation gebildete Nebenprodukte wie Salzsäure usw. abzustumpfen und diese und noch vorhandenes Lösungsmittel der Vulkanisierflüssigkeit zu entfernen. Endlich wird der Stoff in einem gut ventilierten Raum 24 Stunden ausgelüftet.

Soll die Mischung aber heiß vulkanisiert werden, so verfährt man in folgender Weise: Das Gummieren und Einpudern erfolgt in derselben Art wie bei der Kaltvulkanisation. Nachdem dieses geschehen ist, wird der Stoff auf eine Vulkanisiertrommel aufgewickelt, und zwar ohne Zwischentuch so, daß die Gummischichten aufeinanderliegen. Man verfährt dabei in der Weise, daß man zunächst zwei Stoffe, Gummischicht auf Gummischicht, auf eine Holzwalze glatt und mit den Rändern genau übereinanderliegend ohne jede Falte aufwickelt und dann erst von dieser in derselben Weise auf die Vulkanisiertrommel aufwickelt. Da dieses mit der größten Gleichmäßigkeit zu geschehen hat, muß die Holzwalze während des Abwickelns an beiden Enden gleich stark gebremst werden. Die Vulkanisiertrommel muß vor dem Aufwickeln des zu vulkanisierenden Stoffes mit mehreren Lagen dicker Stoffe, die einseitig aber kräftig gummiert und mit der Gewebeseite nach außen aufvulkanisiert sind, überzogen sein, um eine Uebervulkanisation der unteren Lagen des zu vulkanisierenden Stoffes möglichst zu verhindern. Ist der gummierte Stoff dann zur Vulkanisation auf der Trommel aufgewickelt, so wird er bandagiert, das heißt fest und mehrere Male mit Tüchern umwickelt und an beiden Enden der Trommel mit Bändern fest und ganz dicht abgebunden, damit während der Vulkanisation kein direkter Dampf zwischen die Stofflagen eindringen kann, da durch Dampf Flecke und poröse Stellen entstehen und die Farben sich verändern können. Nach dem vollständigen Erkalten, jedoch nur dann,



lassen sich so die behandelten Stoffe ohne Schwierigkeiten voneinander abwickeln und sind dann zum Gebrauch fertig. Will man jedoch durchaus ungepuderten Stoff mit vollständig frischen Farben erzielen, so müssen die in Dampf zu vulkanisierenden Stoffe mit gebeuteltem Roggenmehl gepudert werden. Dieser Puder löst sich nämlich nach der Vulkanisation in warmem Wasser von 50—60° C und läßt sich mit geeigneten Bürsten abwaschen. Die Farben treten hierauf in ihrer ursprünglichen Frische wieder hervor. Da dieses Verfahren natürlich für das Waschen besondere Einrichtungen erfordert, so wird dadurch das Fabrikat wesentlich verteuert. Ueberhaupt ist die Heißvulkanisation in diesem Falle teurer und zeitraubend, in den meisten Fällen wendet man daher die Kaltvulkanisation an, weil sie viel einfacher, billiger und mit geringen Einrichtungen durchzuführen ist, zumal bei der Heißvulkanisation trotz sorgfältigen Bandagierens das Aussehen der Farbe der Stoffe sich doch leicht verändert. Allerdings sind die giftigen Dämpfe der Vulkanisierflüssigkeit bei der Kaltvulkanisation nicht gerade ein Vorteil dieses Verfahrens.

Sollen die Farben der gummierten Stoffe Hochglanz haben, so werden dieselben lackiert. Als Lack benutzt man eine Lösung von 3,5 Teilen Schellack in 25 Teilen Spiritus. Die aufgetragene Schellackschicht darf jedoch nur ganz dünn sein. Man verfährt, um dieses zu erreichen, folgendermaßen: Unmittelbar nach dem letzten Strich auf der Streichmaschine wird die erste Schellackschicht in der Weise aufgetragen, daß der gestrichene Stoff mit der gummierten Seite über eine Rolle gleitet, welche ähnlich wie bei der Kaltvulkanisation in einem Troge drehbar ist und über dessen Ränder hinausragt. Der Trog ist mit der Schellacklösung gefüllt, die durch die Drehung der Rolle auf den gummierten Stoff aufgetragen wird. Die Drehung der Rolle wird dadurch bewirkt, daß vor und hinter dem Lackiergefäß der Stoff durch zwei Rollen niedergedrückt wird, so daß er straff gespannt über die Lackierwalze streicht, wodurch auch ein ganz gleichmäßiges Auftragen des Lackes erzielt wird. Nachdem dieses geschehen ist, erfolgt erst in bekannter Weise die Kaltvulkanisation. Nach der Vulkanisation muß sofort mit Ammoniakwasser gewaschen werden, um schädliche Nachwirkungen des Chlorschwefels zu verhindern. Nach dem Trocknen erfolgt ein nochmaliges Auftragen einer dünnen Schellackschicht in der beschriebenen Weise. Die Heißvulkanisation ist hierbei völlig ausgeschlossen.

Soll endlich ein sammetartiges Aussehen erzielt werden, so geschieht das Gummieren in der vorher beschriebenen Weise. Unmittelbar nach dem letzten Strich wird dann auf der Trockenplatte ein Pnder von Reis-, Mais- oder Kartoffelstärke aufgetragen und der nicht fixierte Ueberschuß auf der Bürstmaschine vorsichtig abgenommen. Hierauf wird der Stoff entweder kalt oder warm vulkanisiert. Bei der Kaltvulkanisation ist zu beachten, daß die Stärke der Vulkanisierflüssigkeit in hohem Grade ausgesetzt ist und daß sie die für die Vulkanisation sehr unangenehme Eigenschaft besitzt, m Durchschnitt bis zu 20% Wasser aufzunehmen. Da nun einerseits das Schwefelchlorür durch Wasser in Salzsäure umgesetzt wird, andererseits aber durch das schnelle Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs eine Bildung von Tau, der von der Stärke absorbiert wird, nicht zu vermeiden ist, so würde bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Chlorschwefel die hierbei freiwerdende Salzsäure die Stärke in Dextrin verwandeln und der Stoff anstatt eine sammetartige Oberfläche einen unansehnlichen schwarzen Glanz zeigen. Dieser Uebelstand läßt sich aber fast gänzlich durch Anwendung von reinem Benzol als Lösungsmittel für Chlorschwefel und von scharfgetrockneter Stärke in noch warmem Zustande vermeiden. Die Stoffe müssen dann sofort nach dem Pudern mit Stärke und nach dem Bürsten vulkanisiert werden und ist es ratsam, die Manipulationen auf einer kombinierten Maschine hintereinander vorzunehmen.

In neuerer Zeit verwendet man auch immer mehr und mehr organische Farbstoffe zum Färben gummierter Stoffe, doch machen diese die Kaltvulkanisation zur Bedingung, da die zarten Farben bei der Heißvulkanisation zerstört werden. Auch bei der Kaltvulkanisation ist besonders darauf zu achten, daß die Farblacke, als welche die künstlichen Teerfarbstoffe zum Färben meist in Anwendung kommen, und alle zu den Mischungen gelangenden Materialien vollständig trocken sind, damit die Bildung von Salzsäure innerhalb der Kautschukschicht möglichst verhindert wird. Die Farben gummierter Stoffe müssen gut wasserecht sein. Wenn auch der Farbton durch Salzsäure je nach der Natur des in dem Farblack enthaltenen Teerfarbstoffes verhältnismäßig wenig beeinflußt würde, so würde doch unzweifelhaft die Wasserechtheit schon durch das Vorhandensein einer geringen Menge Salzsäure stark leiden, wenn nicht ganz aufgehoben werden. Bei der großen Anzahl der existierenden Teerfarbstoffe sollte man eigentlich annehmen, daß dieselben zum Färben von Gummimischungen vielfach verwendet werden, dies ist jedoch nicht der Fall und hat seinen Grund darin, daß die Mischungen meist mit Pigmentfarben gefärbt werden. Die meisten Teerfarbstoffe sind aber auch in Wasser löslich und deshalb schon unverwendbar, da gummierte Stoffe vielfach mit Wasser in Berührung kommen. Die Farbe würde daher, weil dieselbe nur mechanisch beigemengt ist, bald herausgelöst sein, die Stoffe würden abfärben. Außerdem besitzen die Teerfarbstoffe als solche eine ganz unscheinbare Farbe. Eine schöne Farbe erhält der Teerfarbstoff erst, wenn seine Lösung stark verdünnt oder wenn er durch Beizen fixiert wird. Nicht zum mindesten ist aber auch der hohe Preis der Teerfarbstoffe für ihre allgemeine Anwendbarkeit hinderlich. Wenn trotz den angeführten Nachteilen einige Teerfarbstoffe zum Färben in der Gummiindustrie Eingang gefunden haben, so hat das seinen Grund darin, daß man sie nicht als solche, sondern auf unlöslichen Körpern niedergeschlagen anwendet. Das Verfahren besteht darin, daß man in einer wässerigen Lösung, welche sich in einem Rührbottich befindet, eine entsprechende Menge feinsten Schwerspates aufschlemmt und alsdann unter anhaltendem Rühren eine dem Farbstoff äquivalente Menge Bariumchloridlösung zusetzt, es bildet sich hierbei das Bariumsalz des Farbstoffes, welches sich auf den suspendierten Schwerspat niederschlägt. Der Rührbottich ist heizbar und wird zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Man filtriert alsdann den Niederschlag ab, wäscht ihn bis zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Bariumchlorids aus, trocknet und siebt ihn. Es lassen sich für diesen Prozeß nur saure Farbstoffe verwenden, das heißt solche, welche mit Metallbasen Salze bilden. An Stelle von Bariumsulfat lassen sich auch noch andere Körper verwenden, ebenso statt Bariumchlorid andere Metallsalze, wodurch die Nuance der entstehenden Farbstoffe variiert werden kann. Z. B. wird für rote Farblacke häufig fein gepulvertes und geschlemmtes Minium verwendet. Durch die eigene schöne rote Farbe des Minium wird die Schönheit des erhaltenen Farblackes noch wesentlich erhöht. Die so hergestellten Farbstoffe kommen unter den verschiedensten Phantasienamen in den Handel. Zu ihnen gehören vor allen die verschiedenen Sorten von künstlichem Zinnober. Bei Heißvulkanisation ist bei diesen darauf zu achten, daß sie ohne Verwendung von Minium (Bleimennige) hergestellt sind, da Bleiverbindungen sich unter Bildung von Bleisulfid bei der Heißvulkanisation schwärzen. Die Anforderungen, die demnach an diese

Farbstoffe gestellt werden müssen, sind folgende: Vollkommene Unlöslichkeit in Wasser, Unveränderlichkeit beim Erhitzen mit Schwefel (Heißvulkanisation) und gegen Salzsäure (Kaltvulkanisation). Auch müssen diese Farben lichtecht sein. Es ist nun bei den organischen Farbstoffen nicht nötig, daß sie der Mischung beigemischt werden und so die ganze Masse färben, sondern es läßt sich mit ihnen durch Aufdrucken auch eine schöne gleichmäßige Färbung der Oberfläche erzielen. Zu diesem Zweck wird die aufgestrichene, noch klebrige Gummischicht mit ganz staubfein gepulverter Oxyzellulose behandelt und auf die derart präparierte Gummilage mit Farblacken gedruckt. Die hierzu verwendeten Farben müssen allerdings äußerst farbkräftig sein. Eine andere Art des Färbens von gummierten Stoffen mit organischen Farbstoffen ist die mit benzinlöslichen Farbstoffen, so finden die benzinlöslichen Farbstoffe vielfach Verwendung zur Herstellung von Bettstoffen, da es hierbei nur nötig ist, den Farbstoff in Form einer konzentrierten Benzollösung der mit Benzin zu einem Brei angerührten Gummimischung zuzusetzen, um eine gleichmäßige Färbung zu erzielen, und zwar sind die erzielten Effekte um so prächtiger, je weniger deckkräftige Mineralstoffe wie Zinkweiß oder Lithopone die Gummimischung enthält. Denn ist der zu färbende Körper durchscheinend und farblos, so ist nur wenig Farbstoff erforderlich, um ihm die gewünschte Farbe zu verleihen und der erhaltene Farbton kommt dem des angewandten Färbemittels sehr nahe. Ist dagegen der Körper undurchsichtig oder sogar dunkel gefärbt, so ist viel Färbemittel erforderlich, um die angestrebte Farbe zu erreichen. Die schließlich erhaltene Nuance weicht auch erheblich von der des angewandten Farbstoffes ab. Je durchsichtiger und heller also der zu färbende Körper ist, desto leichter und reiner läßt er sich färben. Anders verhält es sich mit den Farbstoffen selbst. Diese besitzen eine um so größere Färbekraft, je undurchsichtiger und dunkler sie sind. Das Färben mit benzinlöslichen Farbstoffen besitzt gewisse Aehnlichkeit mit dem Färben der Textilfabrikate, jedoch stellen erstere keine Verbindungen des Gummis mit dem Farbstoff dar, sondern sind vielmehr als Lösungen im Kautschukkohlenwasserstoff zu betrachten. Die benzinlöslichen Farbstoffe werden hauptsächlich wie auch die Farblacke bei der Kaltvulkanisation verwendet. Es erfordert diese Methode nur sehr wenig Farbstoff, wodurch die Anwendung dieser Farbstoffe trotz ihren hohen Preisen ermöglicht wird. Bei heißvulkanisierten Waren, welche meistens viel Mineralstoffe enthalten, würde eine große Menge Farbstoff erforderlich sein, um eine schöne Farbe zu erzielen, wodurch der Preis des Fabrikats erheblich gesteigert würde. Auch leidet das Feuer dieser Farben merklich durch Heißvulkanisation. Erhält die Gummimischung Faktiszusatz, so kann man beim Färben der Mischung mit benzinlöslichen Farben auch in der Weise verfahren, daß man das zur Faktisbereitung dienende Oel intensiv färbt oder dem Gemenge von Rüböl und Chlorschwefel den aufgelösten Farbstoff zusetzt. Mit Schwefel durch Erhitzen gewonnener Faktis kommt natürlich hierbei nicht in Frage. Was die chemische Zusammensetzung der benzinlöslichen Farben anlangt, so ist zu bemerken, daß dieselben meist basische Farbstoffe sind, welche mit Harz und Fettsäuren gekuppelt sind, wodurch sie die Fähigkeit erlangen, in Benzin, Benzol, Oelen usw. löslich zu werden. Die wichtigste Anforderung, die man auch an benzinlösliche Farbstoffe stellen muß, ist ihre absolute Unlöslichkeit in Wasser. Ist ein solcher Farbstoff auch nur spurenweise in Wasser löslich, so gibt der damit hergestellte Artikel beim Zusammenbringen mit Wasser Farbstoff ab, er wird häßlich und unansehnlich und verdirbt daher noch andere, mit ihm in Berührung kommende Sachen. Ferner müssen die Farbstoffe eine gewisse Lichtechtheit besitzen und dürfen durch Säuren nicht angegriffen werden, da die bei der Kaltvulkanisation entstehende Salzsäure sonst den Farbstoff zerstört oder wasserlöslich macht. Trotz der zahlreichen, künstlichen organischen Farbstoffe, deren Anwendungsformen für die Gummiindustrie in Vorstehendem kurz beschrieben wurden, wird der weitaus größte Teil der gummierten Stoffe, besonders seit der Einführung der Heißvulkanisation für letztere, in der althergebrachten Weise mit anorganischen Farbstoffen gefärbt. Man verwendet zur Rotfärbung entweder Goldschwefel oder Zinnober, weniger, ja fast garnicht Eisenrot. Für schwarze Farben dient Ruß oder Nigrosin. Zinkweiß oder Lithopone finden für weiße Artikel Verwendung. Rosafarbe erzielt man durch ein Gemisch von Zinnober und Schwefelzink. Braun erzeugt man durch Sepia oder Kasseler Braun, blaue fast ausschließlich durch Ultramarin, einer Farbe, deren chemische Konstitution noch nicht ganz aufgeklärt ist. Als gelbe Farben verwendet man Ocker, Chromgelb oder Kadmiumgelb. Chromgelb ist jedoch nur für die Kaltvulkanisation brauchbar, da bei der Heißvulkanisation sich Chromgelb durch Bildung von Bleisulfid schwarz färbt. Grüne Farben sind außer zu Gummierungen von Mantelstoffen fast gar nicht in Gebrauch. Als Farbstoffe werden hierzu Zinkgrün, eine Verbindung von Zinkoxyd und Kobaltoxydul, seltener Chromgrün oder Chromoxyd verwendet. Als neueste Errungenschaft in der Gummistofffärberei wäre noch der Bronzefarbendruck zu erwähnen. Bei diesem läßt sich ebenfalls nur die Kaltvulkanisation anwenden. Es ist dabei zu beachten, daß die meisten Bronzen aus Zinn- und Kupferlegierungen bestehen, daß Kupfer auf kaltvulkanisierten Gummi schädlich einwirkt und ihn in kurzer Zeit durch Oxydation vollständig zerstört. Tatsächlich zeigen denn auch kupferhaltige Zinnbronzen eine ähnliche ruinöse Wirkung, besonders da die bei der Kaltvulkanisation unvermeidliche Einwirkung des Chlorschwefels auf das Kupfer die Reaktion noch verstärkt. Als sehr gut anwendbar haben sich jedoch bis jetzt reine oder gefärbte Aluminiumbronzen bewährt. Statt der Färbung mit Mineralfarben oder terpentinlöslichen Fett- und Harzfarblacken werden nach dem Franz. Patent Nr. 450567 vom 13. November 1912 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld Farbstoffe wie Thioindigoscharlach R, Indanthren- und Pyranthrenfarbstoffe, ferner gewisse Azofarbstoffe wie Helioechtrot u. a. (6—8 T.) mit Ebonit u. dgl. (100 T.) vermischt und dann bei 170° C vulkanisiert. Eine Zersetzung der Farbstoffe findet hierbei in keiner Weise statt.

Nicht so willkürlich wie z. B. bei Bettstoffen ist die Wahl der Farbe für die gummierten Ballonhüllen. Diese zeigen meist eine gelbe Farbe und das aus einem ganz bestimmten Grund. Die Stoffe, welche für die Ballonhüllen verwendet werden, müssen vor allen Dingen gasdicht gemacht werden und um dieses zu erreichen, überzieht man sie mit einer verhältnismäßig dünnen Gummischicht. Gummi wird nun aber vom Licht, besonders bei direkter Bestrahlung, schnell und gründlich zerstört, folglich müssen auch die gummierten Ballonhüllen, die ja dem Sonnenlicht ungeschützt preisgegeben sind, in kurzer Zeit undicht werden, wenn sie nicht auf irgend eine Weise vor dem Einfluß des Lichtes geschützt werden. Es ist nun nachgewiesen worden, daß besonders die violetten und ultravioletten Strahlen des Lichtes die Zerstörung des Gummis bewirken. Es muß daher vor allen Dingen dafür gesorgt werden, daß die Gummischicht möglichst vor der schädlichen Einwirkung der ultravioletten Strahlen des Sonnenlichts geschützt wird. Versuche, welche dahingehend ausgeführt wurden, ergaben nun, daß Stoffe, die mit Chromgelb (neutralem chromsauren Blei) oder Anilingelb gefärbt wurden, die ultravioletten Strahlen auffingen und unwirksam machten. Aus diesem Grunde findet man fast immer die Ballon-

stoffe gelb gefärbt. Mit Bleichromat gelb gefärbte gummierte Stoffe lassen sich aber schwer heiß vulkanisieren, da sich hierbei der Schwefel leicht mit dem Blei des Chromates zu Schwefelblei verbindet und die gelbe Farbe in eine die ultravioletten Strahlen nicht aufhaltende schwarze Farbe verwandeln würde. Man hilft sich hier in der Weise, daß man als äußerste Schicht der Ballonhülle eine gefärbte gummierte Stofflage verwendet, welche nicht vulkanisiert wurde, und da unvulkanisierter Gummi bei weitem nicht so gasdicht ist wie vulkanisierter, unter diese eine vulkanisierte, ungefärbte gummierte Stoffschicht legt. Bei der Anilinfärbung ist diese Maßregel nicht erforderlich, doch muß auch hierbei vorsichtig vulkanisiert werden, um den Farbstoff nicht zu zerstören, andererseits zersetzt sich Anilingelb schnell, nimmt eine graugrüne Färbung an, so daß die schützende Wirkung ebenfalls illusorisch geworden ist. Nach dem Verfahren von E. Mindel und A. Kurpneek, Riga (D. R.-P. Nr. 261 921 vom 4. Januar 1912) soll bei der Herstellung gummierter Stoffe vollständige Vulkanisation und hohe Elastizität und Weichheit des Endprodukts dadurch erzielt werden, daß schwere Kohlenwasserstoffe der üblichen Vulkanisierflüssigkeit aus Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff o. dgl. von vornherein beigegeben werden. Beispielsweise wird der auf übliche Weise fertig gummierte Stoff kalt vulkanisiert und gleichzeitig mit schweren Kohlenwasserstoffen behandelt, indem bei Zimmertemperatur eine umlaufende Walze auf den vorbeigleitenden Stoff die kombinierte Flüssigkeit, bestehend z. B. aus 75% Schwefelkohlenstoff, 3,5% Chlorschwefel und 21,5% schweren Kohlenwasserstoffen (Mineralöl, Paraffinöl, Ceresinöl, Osokeritöl, Vaselinöl u. dgl.) auftragt. Der Stoff gleitet dann über eine auf etwa 30° C angewärmte Trommel zur Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes, worauf er in einem Raum von Zimmertemperatur frei aufgehängt wird und hier etwa 24 Stunden verbleibt. Der Stoff ist dann fertig zum Aufwickeln und zum Versand. Man kann jede Seite des Stoffes einzeln vulkanisieren.

Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen).

Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch-Berlin. (Schluß.)

Erfinder, bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
George Kelly in Hinsdale (Illinois)	Amerik. Patent Nr. 844 139	Papier wird mit einem Gemisch von Natriumsilikat, Schwefel und Bleiweiß behandelt = Isoliermittel.
George Kelly in Hinsdale (Illinois)	Amerik. Patent Nr. 844 140	Zeitungspapier o. dgl. wird mit Wasserglas, Schwefel und Kautschuk gemischt und erhitzt = Isoliermasse.
J. J. Kessler in St. Louis	Amerik. Patent Nr. 846 477	Gemisch eines nichtleitenden Minerals mit Oel, getrocknet und gemahlen = Isoliermasse.
L. H. Bernett in Bellows Falls (V. St. A.)	Amerik. Patent Nr. 865 005	Kasein wird in Gegenwart von Harz, Wachs, Asbest, Talk o. dgl. durch sauer reagierende Stoffe gefällt = Hartgummiersatz.
Ch. L. Norton in Manchester	Amerik. Patent Nr. 865 606	Gemisch eines porösen Körpers mit einem oxydierenden Stoff (Magnesiumhydroxyd enthaltend) und einem verflüssigbaren Kohlenwasserstoff = Isoliermasse.
George Kelly in Hinsdale (Illinois)	Amerik. Patent Nr. 870 368	Mit Boraxlösung imprägniertes Papier = Material für Isolierzwecke.
Nathan Booth in Alexandria	Amerik. Patent Nr. 884 456	Gemisch von Asbest, Torf, Fett oder Mineralfasern, Torf, Holzbrei und Gluten = Isoliermasse.
H. von der Heide in Datteln (Westf.)	Amerik. Patent Nr. 903 287	Gemisch von Pech mit schweren Teerölen mit Alkali emulgiert und mit einer anorganischen Säure oxydiert = Isoliermasse.
P. F. Cannon und W. H. Young in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 910 989	Erhitztes und gepreßtes Gemisch von inertem Material (gemahlener Schiefer), Asbest und Gilsonit = Isoliermasse.
Min Delin Mc. Gerry in Kalamazoo (Mich.)	Amerik. Patent Nr. 931 015	Gemisch von gemahlenem Asbest, pulverisierter Rüster (Ulme), organischer Säure (Essigsäure) und einer stärkehaltigen Substanz = Isoliermasse.
Francis J. Conboy in Auburn (New-York)	Amerik Patent Nr. 939 982	Gemisch von Asbest, Teer oder Pech, Baumwolle oder dgl und Carnauba-Wachs = Isoliermaterial.
Valentin Allut Noodt und Georg Göttsche in Hamburg-Altona	Amerik. Patent Nr. 941 585, brit. Patent Nr. 4947/1908	Gemisch von blattförmiger Holzkohle mit Pech, Harz oder Asphalt = Isoliermaterial.
Leo H. Bakeland in New-York	Amerik. Patent Nr. 942 699	Bakelit mit Füllstoffen gemischt = Isoliermasse.
John B. Hall in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 1 000 598	Feinzerteilte Fasern werden mit einer wässerigen, eine öl- oder harzartige und eine viskose Substanz enthaltenden Tonemulsion gemischt und getrocknet = Isoliermasse.
E. A. Legget in Niagara Falls	Amerik. Patent Nr. 1 005 240	Gemisch von (rotem) Gummi, Camboge, Saatlack, Asphalt gew. und venetian. Terpentin, Schwefelsäure und Alkohol = Isoliermasse.
Edward Forster in Auckland (Neu Seeland)	Amerik. Patent Nr. 1 019 776	Gemisch von Natriumsilikat, Asbestbrei, Oel, Alkali und Wasser = Kesselisoliermasse.
Edwin Taylor in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 1 020 781	Gemisch von Ton, Kokosnußfaser und vulkanisiertem Oel = Isoliermasse.
Thomas Edward Conwey in Galena (Kansas)	Amerik. Patent Nr. 1 020 801	Man mischt Eisenoxyd (Eisensesquioxyd), Bleikarbonat, Zinkoxyd, Kupferoxyd und Pech = Schutzmasse.
A. R. Müller in London	Amerik. Patent Nr. 1 022 495	Asbest wird mit wenig unentzündbarem Oel gemischt und erhitzt = Isoliermasse.
Emile Hemming in Passaic (Neu Jersey)	Amerik. Patent Nr. 1 025 268	Man mischt und erhitzt Asbest, Kohlenteer und den nichtflüchtigen Rückstand des Anthrazenöls = Isoliermasse.
William Edward Newton in Chancery Lane	Brit. Patent Nr. 1035/1871	Gemisch von Asphalt, Petrolöl und Sand = Isoliermasse.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Francis Lambert in London	Brit. Patent Nr. 759/1878	Mineralwolle, Schlacke oder Kieselsäure wird mit Pech, Teer, Gummi Kollodium oder Harz gemischt = Isoliermasse
Dr. H. Aaron in Berlin	Brit. Patent Nr. 2943/1882	Schießbaumwolle und Kollodium mit Oxyden (Bleioxyd), Salzen oder Kohle = Isoliermasse.
James Greenwood in Bacup (Lancaster)	Brit. Patent Nr. 2984/1883	Gemisch aus Schlacke, kohlensaurem Kalk und Teer oder Pech = Isoliermasse.
Maximilian Zingler in Buckland (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 8963/1885	Gemisch von Kautschuk, Antimonsulfid, Schwefel, Ton, Magnesiumkarbonat, Zinksulfat, Asbest, Eisenoxyd u. dgl. = Isoliermasse.
Murdoch Mackay in Old Kent Road	Brit. Patent Nr. 667/1888	Gemisch von Schwefel, Teer, Pech oder Harz, Silikat (Steatit) und Asbest = Isoliermasse.
W. St. Smith in Road (Middlesex.)	Brit. Patent Nr. 42/1890	Guttapercha, Balata, Kreide, Vegetabilisches Schwarz und Schwefel oder Guttapercha und Balata und Antimonsulfid = Isoliermasse.
James B. Williams in Oakland	Brit. Patent Nr. 1878/1890	Kautschuklösung gemischt mit Paraffin (Ozokerit), Harz, Schwefel und Füllstoffen = Isoliermasse.
Frederik Blake Pemberton in Southampton	Brit Patent Nr. 10 116/1890	Torf, Moosstreu, Holzkohle, Feuerton, Gips, Manilafasern, gekochtes Leinöl und Alaun werden gemischt = Wärmeisolationsmasse.
J. Y. Johnson in Lincolns Inn Fields (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 10 134/1890	Gemisch von Kautschuk, Graphit, Asbest und Schwefel = Isoliermasse.
M. Mackay in Marmaducke	Brit. Patent Nr. 12 384/1891	Gemisch von Kauri (Harz), Guttapercha, Rizinusöl, Teer und Asbest = Isoliermasse.
W. J. Banks in Surrey	Brit. Patent Nr. 17 831/1891	Gemisch von gepulvertem Schiefer und Seifenstein oder Kalk (French chalk) und Alkalisilikat wird in Chlorkalziumlösung oder Alkalistearinatlösung und dann in Alaunlösung eingetaucht. Die daraus hergestellten Gegenstände werden mit Teer, Bitumen, Paraffin oder dgl. getränkt = Isoliermasse.
James Lang in Gunnersberg	Brit. Patent Nr. 3240/1892	Gemisch von Steinmehl, Asbest, Leinöl oder Harz, Zement und Farbstoff = Isolationskörpermaterial
Philip Henry Holmes in Kennebeck (Maine)	Brit. Batent Nr. 15 991/1892 und 15 992/1892	Gemisch aus Graphit, karbonisierter Faser und einem Bindemittel = Isoliermasse.
Ph. H. Holmes in Gardiner (V. St. A.)	Brit. Patent Nr. 15 994/1892	Graphit, Fasern und Wasser = Isoliermasse.
Th. V. Mercier in St. Queen (Frankr.)	Brit. Patent Nr. 3748/1893	Paragummi, Asbest und Schwefel erhitzt = Isolierstoffe.
Ch. Th. Snedekor in Worcester (V. St. A.)	Brit. Patent Nr. 6723/1893	Vulkanisierter Kautschuk und Bindemittel oder Magnesia, Talk, Asbest, Leim, Glyzerin, Bichromat und Ruß = Isolierstoff.
Bäärnhjelm in Stockholm und Jernander in Arboga	Brit. Patent Nr. 3045/1894	Stearinpech wird mit Schwefel oder einem Sulfid auf 175° C. erhitzt und ev. ein fettes Oel zugesetzt = Isoliermasse.
Virginia Phosphat and Paint Co. in Washington	Brit. Patent Nr. 8537/1895	Gemisch von titanischen Mineralien mit Kohlenwasserstoffen und ev. Kieselsäurematerial = Isoliermasse
Siemens Brothers u. Co. in Westminster und W. Dieselhorst in Old Charlton (Kent)	Brit. Patent Nr. 8813/1894	Oxydiertes Oel wird mit Meerschaum oder dergl. und Ozokerit, Paraffin oder Ceresin gemischt = Isolierstoff.
C. J. Grist in London	Brit. Patent Nr. 22 574/1895	Hanf-, Jute- oder dgl. Fasern werden in ein Gemisch von Bleioxyd und gekochtem Leinöl eingebracht, schließlich gemahlen und mit Schwefel, Guttapercha oder Wachs gemischt = Isoliermasse.
W. Morison in Montclair	Brit. Patent Nr. 9290/1897	Gemisch von Asbest und Asphalt = Isoliermasse.
H. Edmund in Westminster	Brit. Patent Nr. 18 120/1897	Oxydiertes Oel und Kork, Talk oder dgl. und Meerschaum gemischt = Isolierstoff.
Brown in South Darenth und Schmidt in Forest Hill und Maekenzie im Mid. Lothian (Engl.)	Brit. Patent Nr. 22 610/1897	Zerkleinerter Glimmer und Seide werden mit Harz, Pech oder Schellack gemischt = Isoliermasse.
Ch E. Hearson in Camberwell	Brit. Patent Nr. 4678/1898	Zelluloid oder Xylonit dient ev. in Gemisch mit Kobaltblau zum Isolieren von Drähten.
Romney in Crouch End, Thame in Surrey und Filrons Manufacturing Co. in London	Brit Patent Nr. 17 908/1898	Kokosnußschalenpulver wird mit Mineralfaserbrei und einem Bindemittel (Magnesia und Magnesiumoder Zinkchlorid) gemischt = Isoliermasse.
John Henry Williams in Hackney (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 23 981/1898	Man mischt ein kieseliges Material mit einem Kohlenwasserstoff enthaltenden Bindemittel und setzt Füllstoffe hinzu.
A. J. Jungbluth in Köln a. Rh.	Brit Patent Nr. 9966/1899	Gemisch von Trinidad-Asphalt, gebr. Kalk, Traversasphalt, Zement und Teer = Isoliermasse.
W. J. Cordner in London	Brit. Patent Nr. 13 846/1899	Rheafaser wird mit Wasserglas imprägniert, getrocknet, mit Harzöl gesättigt und zerkleinert = Isolierstoff.
Friedrich H. M. Kaempff in Labiau	Brit. Patent Nr. 14 227/1899	Gemisch von Asbest, Schwefel, Harz, Asphalt und Mineralien = Isoliermasse.
A. J. Jungbluth in Köln a. Rh.	Brit. Patent Nr. 18 870/1899	Gemisch von Kalziumkarbonat, Asphalt, Neutralit oder dgl. mit Selenit = Isoliermasse.
Franz Gustav Kleinsteuber in Berlin-Pankow	Brit. Patent Nr. 25 006/1899	Glimmer oder Asbest werden gemischt mit Harz, Holzöl, Rosmarinöl und Dammarharz = Isolierstoff.
F. de Mare und E. Fremy	Brit. Patent Nr. 3762/1900	Steatit wird mit Paraffin gesättigt = Isoliermasse.
Dr. Emil Teisler in Borsdorf bei Leipzig	Brit. Patent Nr. 7597/1900	Gemisch von reinem Kohlenstoff mit Teer, Harz oder Pech = Isoliermasse (Dichtungsmasse).



Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Matheson in London und Tatham in Lewisham (Kent	Brit. Patent Nr. 15730/1900	Gemisch von Schwefel, Kieselgur und einem Kohlenwasserstoff geschmolzen = Isoliermasse.
W. Ph. Thompson in Liverpool	Brit. Patent Nr. 26524/1901	Gemisch eines Füllstoffes mit Teer und Kreosotöl = Isolierstoff.
John W. Sankey in Bilston (Stafford)	Brit. Patent Nr. 22990 1901	Gemisch aus Kalk, Talk, Steatit, Kreide o. dgl. und Mehlkleister od.-schleim = Isoliermasse.
J. G. Maardt in Kopenhagen	Brit. Patent Nr. 5118/1902	Ein Gemisch von Korkstaub, Korkabfall, Torfmehl u. Torfstein wird mit Wasserglas imprägniert = Isoliermaterial.
O. T. Hungerford in New-York	Brit. Patent Nr. 9211/1901	Filz wird mit Harz, Kaolin, Silikaten, Harz- und Paraffinöl imprägniert = Isoliermasse.
Theophilus Smith in Burton-on-Trent (Stafford)	Brit. Patent Nr. 10316/1901	Gepreßte Hefe, Kokosnuß- o. dgl. -Faser, Kochsalz, Teer und Kalk = Dichtungsmittel.
R. Abrey in Tooting Surrey	Brit. Patent Nr. 18417/1901	Asphalt o. dgl., Manilakopal, Karnaubawachs, Paraffin. Ceresinwachs, Stearinsäure und Asbest = Isoliermasse.
J. W. Sankey in Bilston (Engl.)	Brit. Patent Nr. 22990/1901	Gemahlener Steatit, Kreide o. dgl. mit Mehlpaste und einer Schleimmasse = Isolierstoff.
R. W. James in London	Brit. Patent Nr. 24012/1901	Gemisch dünner Glimmerblättchen mit oxydiertem Oel = Isoliermasse.
L. Randolph in Newark (Essex)	Brit. Patent Nr. 9511/1902	Rückstände von gekochten Oelen der Firnisfabrikation werden erhitzt und mit gemahlenem Torf, Werg, Asbest und Kautschuk vermischt = Isoliermasse.
General Electric Comp. in Schenectady	Brit. Patent Nr. 13739/1902	Dünne Glasscherben werden mit Schellack od. Paraffinwachs gemischt = Isoliermasse.
F. Basenau in Amsterdam	Brit. Patent Nr. 8071/190', franz. Patent Nr. 320198, österr. Patent Nr. 15249	Asphalt und Petroleum gemischt, erhitzt und mit Aluminiumazetat, Alkali und Harz gemischt = Isoliermasse.
W. Cl. Johnson und Sydney Paterson	Brit. Patent Nr. 24756/1902	Kanevas wird mit Borax imprägniert und dann mit Glimmerblättchen bedeckt = Isolierstoff.
W. W. Pilkington u. W. R. Ormandy in St. Helens (Lancaster)	Brit. Patent Nr. 24865/1902	Gemisch von Pech und einem Mineralstoff = Isoliermasse.
J. A. Heany in Philadelphia	Brit. Patent Nr. 27786/1902, franz. Patent Nr. 322629 und Nr. 327413	Gemisch von Asbest, Eiweiß, Tonerde, Borsäure und Kalk = Isoliermasse.
O. D. Lucas in London	Brit. Patent Nr. 2695/1903	Torf oder Asbest o. dgl. wird mit Porzellanton und einem Bindemittel (Kautschuk, Leim, Kasein usw.) gemischt = Isoliermasse.
Staedtefeld in Berlin	Brit. Patent Nr. 5892/1903	Gemisch von gemahlenem Glimmer und Schellack = Isoliermasse.
L. Grote und E. Perry in London	Brit. Patent Nr. 21842/1903	Man mischt Magnesiumhypochlorit mit vegetabilischem Gummi (Tragant) und Alkalisilikat = Isoliermasse.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
A. E. Tanner in Manchester und E. A. Claremont in Trefford	Brit. Patent Nr. 22216/1903	Asphaltpech o. dgl. gemischt mit Sand oder Kalkstein = Isoliermasse.
R. Starke in London	Brit. Patent Nr. 2347/1904	Gemisch von Talk, Paraffinwachs und Graphit = Isoliermasse.
Pontite Ltd. in Manchester und S. Pont in Lasashire	Brit. Patent Nr. 3826/1904	Gemisch von Zellulose, Horn oder Knochen mit Glimmer, Schiefer oder Marmor, Anilin, Terpentin, Rizinusöl und Nitrozelluloselösung = Isoliermasse.
Ch. M. Dorman und R. A. Smith in Salford	Brit. Patent Nr. 5861/1904	Gemisch von gepulvert. Glas, Fischleim, Gelatine o. dgl. = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 6402/1904	Gemisch von Asbest, Harz (Kauri, Kopal, Gilsonit) und einem Füllstoff (Schiefer = Isoliermasse.
Percy Alan Mc. George in West-Hoboken	Brit. Patent Nr. 10142/1904	Gemisch von trockener Gelatine, Ammonbichromat und Glyzerin = Isoliermasse.
A. Geipel in Plauen (Sachsen)	Brit. Patent Nr. 13158/1904	Man behandelt den Bast der Monkey bread-Free (Adansonia L.) in Breiform mit Alkali und trocknet ihn = Isoliermasse.
Th. Taylor in Birmingham	Brit. Patent Nr 19423/1904	Gemisch von Gips, Gummi arabikum und Alaun = Isoliermasse.
A. Rudenik in Bergedorf	Brit. Patent Nr. 23765/1904	(90%) Fasermasse und Asbest und (10%) Harz od. Gummi = Isoliermasse.
U. A. Marga in Dieghem (Belg.)	Brit. Patent Nr. 25128/1904	Asbest (gep.), Leinöl, Bleioxyd, Mangandioxyd werden gemischt, dann ein Oellösemittel zugesetzt und schließlich mit Schwefelsäure gewaschen = Isoliermasse.
G. G. M. Hardingham in London	Brit. Patent Nr. 26786/1904	Asbest und Leim oder Papier (Manila) in Form von Brei = Isolierstoff.
Arthur Burdon Campbell Rogus in Agra (Britisch Indien)	Brit. Patent Nr. 4693/1905	Zum Zwecke einen Körper mit einer Isolierschicht zu überziehen überzieht man seine Oberfläche mit rohem Leinöl und dann mit reinem trockenen Glimmer.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 5370 1905	Man mischt eines oder mehrere Metalloxyde mit einem vegetabilischen Oel, spaltet die Glyzeride, löst die Mischung in einem Lösemittel und härtet den mit der Masse auf dem Leiter erzeugten Ueberzug mit Elektrizität = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 13383/1905 und 13384/1905	Man mischt Metalloxyd mit Leinöl = Isoliermasse.
F. M. Eckert in Ashland (Ohio)	Brit. Patent Nr. 17396/1905	Gemisch von Kautschuk, Schwefel, Asbest und Bleioxyd = Isoliermasse.
Ch. Hess in London	Brit. Patent Nr. 19111/1905	Gemisch von Glimmerblättchen, Asbest und Gummi = Isoliermasse.
H. E. Kershaw in Kenley (Engl.)	Brit. Patent Nr. 24622/1905	Gummi der Sapota Mulleri wird mit Schwefelkohlenstoff, Alkaliphosphat und Teer behandelt = Isoliermasse.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Ch. Hess in London	Brit. Patent Nr. 11 950/1906	Asbestplatten werden mit Teer getränkt und nach dem Aufbringen von Schwefel und gepulvertem Glimmer erhitzt = Isolierstoff.
C. Czarnikow in Berlin	Brit. Patent Nr. 14001/1906	Gemisch von Asbest und Kopal = Isolierstoff.
Caesar Marter in London	Brit. Patent Nr. 14 395/1906	Man erhitzt Loheabfälle mit Schwefel ev. in Gegenwart von Kautschuk = Isoliermasse.
A Litzler	Brit. Patent Nr. 16 519/1906	Gemisch von Kasein, Gelatine, Kalk, Magnesiumsulfat, Teer, Glyzerin, Kork- oder Holzmehl wird in Formen gepreßt = Hartgummiersatz.
J. Johnson und J. Titley in Bilston	Brit. Patent Nr. 21 290/1906	Ton wird mit Pech und Teer gemischt = Isoliermasse.
J. Connolly in Blackley b. Manchester	Brit. Patent Nr. 1678/1907	Eine Stearinpechlösung wird mit Alkali behandelt = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Co. in London	Brit. Patent Nr. 13 384/1905 und 4363/1907	Eingedicktes Leinöl und Zinkoxyd oder dgl. wird erhitzt und mit Harzöl gemischt = Isoliermasse.
S. de Pont in Levenshuhne b. Manchester	Brit. Patent Nr. 939'/1907	Gemisch von Holzbrei, Copal, Lack, Ruß, Gips, Ton, Wachs. Anilin, Glimmer und Pech = Isoliermasse.
Th. Marriott in Kingston-on-Thames	Brit. Patent Nr. 10 699/1907	Petroleum wird destilliert und der Rückstand heiß mit Kaolin gemischt = Isoliermasse.
Th. Marriott in Kingston-on-Thames	Brit. Patent Nr. 11 498/1907	Raffinierter Teer wird mit Kaolin gemischt = Isoliermasse.
Asbestos Wood Co. in Maine (V. St. A.)	Brit. Patent Nr. 16 865/1907	Gemisch einer Asbest ähnelnden Faser mit Magnesia wird gepreßt und dann mit einem oxydablen Kohlenwasserstoff behandelt = Isoliermasse.
Edm. Müller in München	Brit. Patent Nr. 23 093/1907	Asbest, Pech und ein Phenol enthaltendes Oel werden gemischt = Isoliermasse.
Meyer Wildermann in London	Brit. Patent Nr. 12 424/1909	Gegen Chlor beständiges Ebonit wird aus Kautschuk, Graphit. anderen indifferenten Substanzen und Schwefel gewonnen.
Meyer Wildermann in London	Brit. Patent Nr. 23 225/1909	Gemisch von Kaolin, Kalk, Glas, Seide, Asbest geformt und mit Wasserglas behandelt = Isoliermasse.
Edward Foster in Auckland (Neu-Seeland)	Brit Patent Nr. 9493/1910	Gemisch aus Alkalisilikat, Asbestbrei, einem Oel und Alkali = Dampfkesselisoliermasse.
R. C. Sharp in Glasgow	Brit. Patent Nr. 9933/1910	Gemisch von Pech mit gepulvertem Granit = Isolierstoff.
K. Müller in München	Brit. Patent Nr. 11 908/1910	Asbest und Teer = Isoliermittel.
O. V. Thomas in Penang (Straits Settlements)	Brit. Patent Nr 28 069/1910	Gemisch von Glimmer, Harz und Harzöl = Isoliermasse.
H. P. Ramussen in Dunedin (Otago)	Brit. Patent Nr. 28 834/1910	Gemisch von Mineralkautschuk, Glimmerpulver, Asbestpulver Terpentinpulver, Schwefel und Schellack = Isoliermasse.
The British Thomson-Houston Company in Schenectady	Brit. Patent Nr. 176/1911	Asbest wird mit Talk, Schwefel und mit einem trocknenden Oel versetzten Kautschuk gemischt = Isoliermasse.
de Karavodine	Franz Patent Nr. 319 264	Harze und Oele werden mit Schwefel und faserigen oder pulverförmigen Mineralstoffen gemischt und erhitzt = Isolierstoff.
M. Heany	Franz. Patent Nr. 322 6	Kalk oder dgl. und Gelatine oder dgl = Isolierstoff.
M. Heany	Franz. Patent Nr. 322 628	Erhitztes Gemisch von Lein- und Bleioxyd und ev. Kopalharz = Isolierstoff.
Grivolas Fils	Franz. Patent Nr. 326 102	Asbest wird mit Aluminiumazetat, oxalat, tartrat oder dgl. behandelt und erhitzt = Isoliermasse.
A. L. H. Ripert	Franz. Patent Nr. 342 118	Asbestfasern und Kautschuklösung gemischt = Isoliermasse.
U. Auguste Marga in Dieghem (Belg.)	Franz. Patent Nr. 348 192, Amerik. Patent Nr. 854 367	Gemisch von Asbest, Metalloxyd und Leinöl = Isoliermaterial.
Noel Middleton	Franz. Patent Nr. 355 363	Bitumen (raff.), Wallroßöl, Carnaubawachs, raff. Wachs. Paraffin, Asbest, gekochtes Leinöl und Schwefel = Isoliermasse.
Georgs Gustave Thomain und Jean Aleide Gohier	Franz. Patent Nr. 356 026	Gemisch aus Holzstückchen, Leim, Harz, Alaun und gelbem Gummilack = Isoliermasse für Bauzwecke.
Société Leclerq und Mabitle	Franz. Patent Nr. 361 610	Eiweiß, Kasein und Zinkoxyd = Isoliermasse.
J. A. Yates	Franz. Patent Nr. 369 603	Gemisch von Harz, Zinkoyd und Marmorstaub = Isoliermasse.
Vacuum Preßgut-Gesellschaft	Franz. Patent Nr. 370 143	Man stellt Blöcke aus abwechselnden Schichten aus Asbest und Wachs oder dgl. Gas = Isolierkörper.
Ecorcite Limited	Franz. Patent Nr. 379 150	Tanninhaltige Rinden werden mit Schwefel erhitzt = Ebonitersatz.
Pierre Victor Terigi	Franz. Patent Nr. 379 166	Gemisch von Asbest, Holzmehl, Infusorienerde, fetter und magerer Erde, Ton und Kalbshaaren = Wärmeisoliermasse.
B. Roux	Franz. Patent Nr. 379 910 und 380 515	Gemisch von Asbest, Kalziumsulfat, Harz, Teer oder dgl. = Isoliermasse.
Louis-Jean Teissier	Franz. Patent Nr. 381 850	Man mischt Asbest, Aloëfaser. Holzmehl, Vareck, totgebrannte Magnesia und Wasser = Isoliermasse.
H. M. Proveux	Franz. Patent Nr. 387 429	Frisches, trockenes Kasein wird in alkalischem Wasser gelöst, dann mit alkoholischer Borsäurelösung versetzt, Sulforizinolat zugegeben und Füllstoffe = Isoliermasse.
Anna Kraenzlé	Franz Patent Nr. 396766	Man läßt Alkali u. Bariumsuperoxyd auf Bitumen einwirken = Isoliermasse.
Anna Kraenzlé	Franz. Patent Nr. 12 335 (Zusatz zum Patent Nr. 396 766)	Gemisch von Bitumen, Teer oder Kautschuk, Leinöl, Gummi, Harz, Zinkoxyd oder Kalk, Bariumsulfat, Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat = Isoliermasse.
D. Timar	Franz. Patent Nr. 409 664	Pulver aus Glas, Ebonit, Magnesia oder dgl. als Isoliermassen.



Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
The International Refigerating Insulator Syndicate Limited	Franz. Patent Nr. 418 693	Papierbrei wird mit verkohlten Holzspänen oder -schnitzeln gemischt = Wärmeschutzmasse.
Compagnie Française de l'Amiante du Cap	Franz. Patent Nr. 418 721	Gaine d'émail couple und Asbest = Isolierstoff.
G. L. Dubosc	Franz. Patent Nr. 422 779	Zelluloidlösung = Isolierflüssigkeit.
O. V. Thomas	Franz. Patent Nr. 425 618	Gemisch von Glimmer, Harz und Harzöl = Isoliermasse.
R. M. D. Syndikate Ltd.	Franz. Patent Nr. 429 576	Teer und Asbest werden gemischt, auf 250° C. oder höher erhitzt und gepulvert = Isoliermasse.
Société Radiguet et Cie.	Franz. Patent Nr. 438 167	Gemisch von Asbest, Baumwollpulver und Ocker oder Kieselsäure = Isolierstoff.
Rudolf Reinecke und Ernst Knoll	Franz. Patent Nr. 439 570	Man stellt aus Kautschukabfällen und Oel eine viskose Masse her, mischt ihr inerte Stoffe und ein billiges Oel zu, vulkanisiert das Gemisch, mahlt es, setzt ihm Kautschukersatzmittel (Gnayule, Greeps, Balata und dgl.) zu und sodann Oele, Wachse, Harze und dgl. in geringen Mengen. Hierauf vulkanisiert man das Ganze von neuem unter Schwefelzusatz = Ebonitersatz.
Henri Morin	Franz. Patent Nr. 439 651	Man mischt Pfeifenton, Asbest, Schwefel und Leinöl, erhitzt das Gemisch auf 220—230° C. und läßt erkalten = Isoliermasse.
L. F. A. Magdolf in Berlin	Oesterr. Patent Nr. 1133	Bindemittel (Schellack Kopallack, Sandarak, Elemi und dgl.) und Füllstoffe (Kreide, Kaolin) gemischt = Isoliermittel.
William James Cordner in London	Oesterr. Patent Nr. 3051, brit. Patent Nr. 20 934/1899	Rheahanf-, Chinagras- und Ramiéfasern werden gewaschen, getrocknet, degummiert, mit Natriumsilikatlösung behandelt und in ein fettes trocknendes Oel bei 135° C eingebracht, ausgeschleudert, getrocknet, fein gemahlen und mit gekochtem Leinöl gemischt = Isoliermasse.
Karl Petrik in Ofen-Pest	Oesterr. Patent Nr. 7055	Gemisch von 42 Gew.-Teil. Leinöl, 24 " " Unschlitt, 16 " " Bergkreide, 2 " " Flammruß, 4 " " Schwerspat, 2 " " Wachs und 10 " " Federweiß = Dichtungsmasse.
Dr. K. Geiser in Bern	Oesterr. Patent Nr. 12 098	Gemisch aus Magnesia, Chlormagnesium und Seidenfasern = Isoliermasse.
St. Antl in Wien	Oesterr. Patent Nr. 12 951	Gemisch von Kalk, Silberglätte und Firnis, Kasein, Blut, Eiklar oder Mastix und Pech = Isoliermasse.
O. Townsend Hungerford in New-York	Oesterr. Patent Nr. 13 640	Nichttrocknendes Oel und pulv. Kieselerde oder Kaolin = Isoliermasse.
John Allen Heany in Philadelphia	Oesterr. Patent Nr. 17 582	Leinöl wird von seinen flüchtigen Anteilen befreit und hierauf mit Bleiglätte und Mennige gekocht = Isoliermasse.
H. Biehn in Ofen-Pest	Oesterr. Patent Nr. 19 176	Gepulverte mineralische Füllstoffe und Bitumen werden gemischt = Isoliermasse.
Firma Schmidtgen & König in Dresden	Oesterr. Patent Nr. 31 271	Gemisch von Kieselgur, Alaun und sogen. Scherabfällen = Isoliermasse.
Adolf Hrubes in Prag	Oesterr. Patent Nr. 36 727	Zellulosehaltige Stoffe mit Ton nnd Asche und Melasse gemischt = Wärmeschutzmasse.
Oesterreichische Siemens-Schukkert-Werke in Wien	Oesterr. Patent Nr. 42713	Asbest wird mit einer möglichst geringen Menge Teer, Asphalt od. Pech gemischt, die erhaltene Masse zerkleinert und das Pnlver mit einer geringen Menge Phenol oder Benzin, Benzol oder einer anderen organischen, leicht verdampfbaren Flüssigkeit angefeuchtet und unter hohem Druck in die gewünschte Form gepreßt = Isolierkörper.
J. Warhaneck in Wien	Oesterr. Patent Nr. 53561	Leinöl oder Leinölfirnis, Eisenoxyd und Zinkoxyd oder Schwefelzink = Isoliermasse.
Hans Peter Rasmussen in Dunedin (Neu-Seeland)	Oesterr. Patent Nr. 55651	Einem Gemisch von Füllstoffen, Schwefel und Schellack wird eine kleine Menge elastischen Erdharzes (Elaterit) zugemischt = Isoliermasse.
The International Refrigerating Insulator Syndicate Limited in Paisley (Schottland)	Oesterr. Patent Nr. 56854	Gemisch aus Papierbrei und aus Sägemehl-, Dreh-, Bohr- oder Hobelspänen gewonnener Holzkohle = Isoliermasse.
Arthur Siebel in Firma A. Siebel in Düsseldorf	Schweiz. Patent Nr. 1245	Eine Metalleinlage wird auf beiden Seiten mit einem Belag aus Kohlenwasserstoffen und ev. noch mit Metall überzogen = Isoliermaterial für Bauzwecke.
Borsari & Comp. in Zollikon bei Zürich	Schweiz. Patent Nr. 17828	Verkleidungsplatte aus Asbest (-karton oder -pulver), die mit Paraffin, Ceresin oder Karnaubawachs (und ev. Kolophonium) imprägniert oder bedeckt ist.
Adolf Gentzsch in Wien	Schweiz. Patente Nr. 27 881 und Nr. 27 996	Zwei Hüllen, von denen eine aus Kautschuk, einem Salz und einem Wachs, die andere aus Kautschuk, einem Salz und einem Harz besteht = Isolierung für Kabel.
Aubert Grenier & Co. in Cossonay-Gare (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr. 30391	Glimmerpapier als Isoliermasse.
Société Anonyme Matthey & Cie. in Vallorbe	Schweiz. Patent Nr. 31 241, franz. Patent Nr. 357 819, brit. Patent Nr. 18 920/1904	Gemisch von Asbest, Gips und Teer, Paragummi und Schwefel = Isoliermasse.
L. Jooss in Stuttgart-Berg	Schweiz. Patent Nr. 43321	Lederabfälle und Bindemittel (Magnesiumverbindung) = Isoliermittel.
G. Briner in Bern	Schweiz. Patent Nr. 43996	Gemisch von Leinöl, Wasserglas, Asbest u. Quarz oder Tonerde = Isoliermasse.
G. Briner in Bern	Schweiz. Patent Nr. 45582	Gemisch von Wasserglas, Leinöl, Zellulose und Isoliersubstanz = Isolierstoff.
Maschinenfabrik Oerlikon in Oerlikon (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr. 49802	Gemisch von Karborundum und einem Lack = Isolierüberzugsmasse.
G. Diesser in Zürich-Wollishofen	Schweiz. Patent Nr. 54564	Reaktionsprodukt aus Fettsäuren und Kohlehydraten = Isolierstoff.
Gian Luigi Martiny in Turin	Schweiz. Patent Nr. 55741	Gemisch von Schlackenwolle und Asbest oder jedes allein = Isolierstoff.

Referate.

C. Harries: „Ueber den Nachweis des Achtkohlenstoffrings in den normalen Kautschukarten." (Bericht der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 46. Jahrgang, Nr. 12, Seite 2590 ff.) Der rein chemisch-experimentelle Nachweis des Achtkohlenstoffrings im Kautschuk ist dadurch gelungen, daß Harries den Kautschuk zu Zyklooktandion abbaute. Zunächst wurde aus dem Dihydrochlorkautschuk mit Pyridin die Chlorwasserstoffsäure abgespalten und Kautschuk regeneriert; letzterer wurde daraufhin vermittels Ozon in das Diozonid übergeführt. Bei der Spaltung erhält Harries ein Gemisch von mindestens drei verschiedenen Kautschukarten, welche durch Wanderung der Doppelbindungen innerhalb des Achtkohlenstoffrings bei der Abspaltung der Chlorwasserstoffsäure entstanden sein müssen. Ein großer Teil Kautschuk wird in seiner ursprünglichen Form regeneriert, dann entstehen aber noch andere Produkte, worunter neben viel Ameisensäure das Zyklooktandion-(1,5) zunächst als das wichtigste erscheint. Der Uebergang des gewöhnlichen Kautschuks in das zyklische Diketon ist folgendermaßen zu erklären:

```
 |      C—CH3        |            | Cl     CH3 |
 |    //    \        |            |   \   /    |
 |  HC       CH2     |            | H2C  C  CH2|
 |   |        |      |            |   |      | |
 |  H2C      CH2     |  + HCl --> | H2C     CH2|
 |   |        |      |            |   |      | |
 |  H2C      CH      |            | H2C     CH2|
 |     \   //        |            |    \   /   |
 | CH3—C             |x           | CH3  C  Cl |y

                             O—O—O
                             |   |
 |     C—CH3     |           C—CH3            CO
 |   //    \     |          /    \           /  \
 | H2C      CH2  |       H2C      CH2     H2C    CH2
 |  |        |   |        |        |       |      |
 | H2C      CH2  |  -->  H2C      CH2 --> H2C    CH2 + H—COOH.
 |  |        |   |        |        |       |      |
 | H2C      CH2  |       H2C      CH2     H2C    CH2
 |    \    /     |          \    /           \  /
 |      C        |           C—CH3            CO
 |      ||       |           |   |
 |     CH2       |z          O—O—O
```

Dieses Resultat besitzt auch in kolloid-chemischer Hinicht allgemeinere Wichtigkeit. Das Ausgangsmaterial, ein Kolloid, hat sehr hohes Molekulargewicht, das durch Chlorwasserstoffgas entstandene Produkt zeigt noch kolloide Natur; erst durch die Wirkung des Ozons findet Depolymerisation statt.

Der gewöhnliche Kautschuk ist nach Harries ein kondensiertes Molekül von mehreren 1,5-Dimethylzyklooktadien-(1,5)-Molekülen, zum mindesten von vier, welche bei chemischen Angriffen ganz unabhängig voneinander reagieren.
R. Ditmar.

H. Staudinger, R. Endle und J. Herold: „Ueber die pyrogene Zersetzung von Butadien-Kohlenwasserstoffen". (Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 46. Jahrg. Nr. 11, S. 2466 ff 1913.) Isopren verwandelt sich beim Durcharbeiten durch eine auf 750° erhitzte Röhre zu 45–55% in einen Teer, der nach Aussehen und Zusammensetzung ganz dem Steinkohlenteer gleicht. In dem Teer lassen sich nachweisen: Benzol, Toluol, Naphthalin, α-Methyl-naphthalin, Anthracen und höher molekulare Kohlenwasserstoffe, so Chrysen. Der Rest des Isoprens wird in leichtflüchtige Bestandteile: Butadien, und in Gase Wasserstoff, Methan und Aethylen verwandelt, ferner entsteht Retortenkohle. Die Zersetzung des Isoprens wurde sowohl im Vakuum als auch bei tieferer Temperatur vorgenommen.

Bei 400–500° und bei Atmosphärendruck ist Isopren zum Teil noch beständig, zum Teil wird es zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen polymerisiert; es entstehen Terpen-Kohlenwasserstoffe, die Aehnlichkeit mit denen haben, die sich als Nebenprodukte bei der Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk bilden, Gase treten dabei nur wenig auf; daß aber eine weitere tiefergreifende Veränderung stattgefunden hat, zeigt die Umwandlung eines Teiles des Isoprens in Amylen, wobei sich durch Addition von Wasserstoff in 1.–4. Stellung an Isopren wohl Trimethyläthylen bildet:

$$CH_2 : C(CH_3) . CH : CH_2 + H_2 = CH_3 . C(CH_3) : CH . CH_3.$$

Bei 600–700° ist die Umwandlung des Isoprens dagegen fast vollständig; dabei resultiert ein Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, das keinen terpenartigen Charakter mehr hat, sondern eher Rohpetroleum gleicht; ferner reichlich Gase, in denen sich Aethylen, Propylen und Butadien nachweisen lassen. Bei Temperaturen über 700° bilden sich auch aromatische Verbindungen, die bei 750° fast ausschließlich, bei 800° allein nachgewiesen werden konnten.

Sehr bedeutend ist weiter der Einfluß der Verdünnung; bei 700° und einem Vakuum von 20–25 mm bleibt fast die Hälfte des Isoprens unverändert; aus dem übrigen entstehen außer Gasen stark ungesättigte Verbindungen, aber kein Teer. Es findet also hier eine ähnliche Zersetzung statt wie unter gewöhnlichem Druck bei ca. 500°. Noch viel haltbarer ist der verdünnte Isoprendampf bei höherer Temperatur, wenn man ihn nur kurze Zeit hoch erhitzt und rasch abkühlt. So konnte im Isopren-Apparat von Staudinger und Klever Isopren über hellrot glühende Platinspirale bei einem Vakuum von 15 mm mehrmals überdestilliert werden, ohne daß bedeutende Veränderung erfolgte.

Die günstigsten Ausbeuten bei der Herstellung von Isopren respektive Butadien erhält man beim Arbeiten mit stark verdünnten Dämpfen durch möglichst kurze Erhitzung.

Die Bildung von aromatischen Verbindungen erklärt sich in der Weise, daß sich Isopren primär zu hydroaromatischen Produkten polymerisiert; diese Terpene werden dann weiter durch Polymerisation oder event. Kondensation mit Isopren, in höher molekulare Produkte übergehen, und dies Gemisch von Terpenen und Polyterpenen wird sich in bekannter Weise unter Dehydrierung in aromatische Produkte zersetzen. Dabei werden die Seitenketten, leicht wohl hauptsächlich die Isopropylgruppe, abgespalten; wahrscheinlich schon vor der Dehydrierung, weil sich schon bei 600–700° reichlich Gase bilden. Die Bildung des Butadiens aus Isopren ist noch nicht völlig aufgeklärt.

Butadien kann sich bei pyrogener Zersetzung auch an der Teerbildung beteiligen; ein Versuch zeigte, daß es, wie Isopren, bei 750° in ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwandelt wird. Die Ausbeuten sind hier wesentlich geringer. Auch Dimethylbutadien verhält sich bei höherer Temperatur wie Isopren. Es bildet sich aus ihm bei 800° Teer und in geringer Menge Butadien.

Die Versuche können zur Frage nach der Bildung des Steinkohlenteers aus Kohle Bedeutung haben, und zwar könnte man annehmen, daß sich die in der Kohle enthaltenen komplizierten organischen Verbindungen beim Erhitzen primär in Butadien-Kohlenwasserstoffe spalten, die dann sekundär den Teer bilden. Für die Teerbildung kommt eine Polymerisation von Butadien-Kohlenwasserstoffen nur in untergeordnetem Maße in Betracht. Die Hauptmenge des Teers wird wohl der Dehydrierung oder einem Zerfall von hydroaromatischen Substanzen ihr Entstehen verdanken.

R. Oertel, Zur Kenntnis der Oxyzellulose. (Zeitschrift für angew. Chemie **26**, 246 [1913]).

Die Darstellung der Oxyzellulose des Verfassers[1]) geschah abweichend von der Arbeitsweise anderer Autoren wie Witz[2]), Nastukoff[3]), Tollens[4]) und Vignon[5]), nämlich durch elektrolytische Oxydation der Zellulose im neutralen Chlorkaliumbade. Die Zellulose wird während der Stromeinwirkung dauernd verändert, und ein bestimmter Endzustand nicht erreicht. Wenn 60 bis 70 Prozent der angewandten Zellulose zerstört sind, bleibt ein Rückstand, der in 10prozentiger Natronlauge unter starker Gelbfärbung löslich ist und ein sehr starkes Reduktionsvermögen besitzt; auch die Viskosität nach Ost erreicht mit 1,4 einen Wert, der auf eine starke chemische Veränderung schließen läßt. Bei längerer Einwirkung des Stromes erhält der Verfasser ein Produkt, das mit Wasser eine kolloidale Lösung bildet. Dieser Körper ist in 10prozentiger Natronlauge und Ammoniak löslich und besitzt sehr starkes Reduktionsvermögen. An Hand der Kupferzahlen nach Schwalbe zeigt der Verfasser dann die Zunahme des Reduktionsvermögens des Produktes während des Stromdurchganges; bei einem Stromverbrauch von 34 Ampèrestunden unter Anwendung von 5 g Zellulose (Baumwolle) und 30 g KCl in 200 aq wurde eine Kupferzahl von 39,5 erhalten. Aus den Kupferzahlen schließt der Verfasser, daß die Natronlöslichkeit keine Eigenschaft ist, die einer Oxyzellulose als charakteristisch zukommt; vielmehr umfaßt das Gebiet des Natronlöslichen ein sehr großes Intervall von aufeinanderfolgenden Abbau- und Oxydationsprodukten. — Bei der Destillation mit konz. Salzsäure nach Tollens ergab die neue Oxyzellulose 1,5 Proz. Furfurol. — Die Viskosität nach Ost[6]) der Oxyzellulose des Verfassers ist sehr gering, mit 1,4 noch geringer als die verschiedener Hydrozellulosen, deren Viskosität bei 2,3 liegt. Nach Ansicht des Verfassers eignet sich die Viskosität nicht zur Unterscheidung so stark abgebauter Produkte, während er sie bei „chemisch weniger stark angegriffenen Baumwollen" für einen sehr wichtigen Maßstab zur Feststellung der Veränderung der Zellulose in jedem einzelnen Fall hält. — Die Hydrolysierdifferenz nach Schwalbe der Oxyzellulose beträgt 12 12.

Durch Verzuckerung seiner Oxyzellulose nach Ost und Wilkening[7]) erhielt der Verfasser nur ca. 100 Prozent Dextrose aus 100 g angew. Substanz, während rechnerisch aus 100 g wasserfreier Zellulose 111 g Dextrose zu erwarten sind. Verfasser sieht hierin eine Bestätigung für die Oxydation der Zellulose in dem vorliegenden Produkte; wenn z. B. von einem aus 50 Dextroseresten bestehenden Zellulosemolekül einer oxydiert ist, müßten beim Abbau nur 98 Prozent der berechneten Dextrose entstehen; ergeben sich 90 Prozent der berechneten Dextrose, so wäre von 10 Dextroresten einer oxydiert.

---

[1]) Oertel, Chem. Ztg. **35**, 713 (1911).
[2]) Witz, Bll. ind. Rouen **10**, 447.
[3]) Nastukoff, Ber. **33**, 2237–2243 (1900); **34**, 719 u. 3589 (1901).
[4]) Faber und Tollens, Ber. **32**, 2592 (1898).
[5]) Vignon, Bll. Soc. Chim. **19**, 790–793 (1898).
[6]) Ost, Ztschrft. f. angew. Chemie, **24**, 1892 (1911).
[7]) Ost und Wilkening, Chem. Zeit. **34**, 461–462; vgl. auch: Dissertation Mühlmeister, Hannover 1912, Beitrag zur Hydrolyse und Sulfolyse der Zellulose.



Durch Azetylierung der Oxyzellulose mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Essigsäure unter Zusatz von Chlorzink erhielt der Verfasser ein Triazetat, von dem ein größererer Teil in Azeton löslich war als bei Zellulose, dessen Essigsäuregehalt ferner mit 60 Prozent gegen 62,5 Prozent etwas niedriger gefunden wurde und dessen Drehung mit — 19° (chloroformlösliche Teil) gegen — 22° tiefer lag als die des normalen Triazetats.

Die Kupferzahlen der Verseifungsprodukte des chloroform- und azetonlöslichen Teils des Oxyzelluloseazetats ergaben, daß das Reduktionsvermögen der Oxyzellulose der ganzen Substanz zukommt und dass das Verseifungsprodukt des azetonlöslichen Teils nur unwesentlich höher reduziert als das des chloroformlöslichen, dessen Kupferzahl mit der des Ausgangsproduktes übereinstimmt.

Durch Azetolyse mit einem Gemisch von 25 g Eisessig, 25 g Essigsäureanhydrid und 5 g Schwefelsäure bei Zimmertemperatur findet der Verfasser nach einer bestimmten Zeit weniger Zellobioseoktoazetat als bei Zellulose unter denselben Bedingungen.

Nach der Elementaranalyse findet der Verfasser 43.8 Prozent C und 6,3 Prozent H, die auf eine Formel $(C_6H_{10}O_5)_5.O$ bis $(C_6H_{10}O_5)_{10}.O$ stimmen.

Aus seinen Ergebnissen zieht der Verfasser folgende Schlüsse: „Für einen hydrolytischen Abbau des Zellulosemoleküls spricht:

1. die geringe Viskosität in Kupferoxydammoniaklösung,
2. das Reduktionsvermögen,
3. die größere Menge an azetonlöslichen Azetaten,
4. das niedrigere Drehungsvermögen der normalen Oxyzelluloseazetate.

Auf eine Oxydation deutet hin:

1. das hohe Reduktionsvermögen der Oxyzellulose insofern, als es viel größer ist als das der Hydrozellulose und daher nicht nur in einem Abbau seine Erklärung finden kann,
2. der geringe Essigsäuregehalt der Azetate gegenüber dem normalen Zelluloseazetat; er spricht für eine Verminderung der Hydroxyle, während die Hydrozellulosen mehr Hydroxyle enthalten als Zellulose,
3. die geringe Ausbeute an Dextrose bei der Verzuckerung nach Ost und Wilkening.
4. die etwas geringere Ausbeute an Zellobioseazetat bei der Azetolyse der Oxyzellulose.

Wir haben es demnach bei dieser neuen Oxyzellulose wahrscheinlich mit einem oxydierten Abbauprodukt oder einem „Zelluloseoxydextrin" zu tun, dessen Molekül durch die Formeln $(C_6H_{10}O_5)_6O$ bis $(C_6H_{10}O_5)_{10}O$ ausgedrückt werden kann.

Heermann: Ueber Lagerunechtheit und Lagerbeständigkeit von Textilwaren, ihre Ursachen, Wirkungen, Schutzmittel und Erkennung. Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1913 S. 197.

Herzberg: Die Leimfestigkeitsprüfung von Papier mit Tinte. Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1913 S 216.

Frederking: Ueber den Einfluß der Papierleimung auf die Widerstandsfähigkeit von Schriftzügen gegen mechanische und chemische Entfernungsmittel. Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1913 S. 195.

Heermann: Die Bestimmung geringer Mengen von Wolle in Baumwollwaren. Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1913 S. 176.

C. G. Schwalbe und W. Schulz: Zwischenprodukte beim Abbau der Baumwollzellulose mittels Schwefelsäure. Zeitschrift für angew. Chemie 1913 S. 499.

Verf. haben die Abbauprodukte der Baumwollzelluiose ausführlicher beschrieben, über welche sie schon in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1910 S. 913 Mitteilung gemacht hatten. Je nach der Konzentration der angewandten Schwefelsäure werden verschiedene Produkte erhalten.

1. Guignetzellulose. 5 g Verbandwatte werden mit 85 ccm Schwefelsäure von 62,5% H_2SO_4 5 Stunden lang bei Zimmertemperatur verrieben. Die Masse wird mit 170 ccm Wasser durchgearbeitet, auf einem Leinenfilter abgesaugt und mit Wasser so lange dekantiert, bis sie frei von Schwefelsäure ist. Die Guignetzellulose, die bei 105° C getrocknet werden kann, gibt eine kolloidale Lösung, die beim Kochen beständig bleibt, aber durch Zusatz von Säuren, Salzen und Alkohol koaguliert. Sie ist ein reversibles Hydrogel, das sich zum Hydrosol durch Wasser auflösen läßt. Sie zeigt beträchtliches Reduktionsvermögen.

2. Flechsigs Amyloid. Es ist nicht identisch mit vegetabilischem Pergament. Beide Stoffe unterscheiden sich im Reduktionsvermögen, in der Alkalilöslichkeit und im Verhalten gegen Jod-Jodkaliumlösung. 5 g Verbandwatte läßt man 1—2 Stunden bei Zimmertemperatur mit 40 g 69%iger Schwefelsäure stehen. Durch Zugabe von Wasser scheidet sich eine weiße, flockige, teilweise milchige Masse aus, die beim Filtrieren kolloid gelöst und durch Dekantieren schwefelsäurefrei gewaschen wird. Das Amyloid darf nicht über 95° C getrocknet werden und wird als Häutchen oder Pulver erhalten. Getrocknet, kann es in eine kolloide Lösung übergeführt werden, welche durch Salze koagulierbar ist.

3. Die Pergamentzellulosen unterscheiden sich von den vorstehenden Produkten durch den Grad der Hydrolisierfähigkeit. Sie färben sich mit Jod-Jodkaliumlösung auch ohne Schwefelsäurezusatz.

Filtrierpapier wird bei Zimmertemperatur 20 Sekunden lang in 78%ige Schwefelsäure eingetaucht und rasch herausgenommen. Man läßt die Schwefelsäure 10 Sekunden lang abtropfen und wäscht in viel Wasser schwefelsäurefrei.

4. Ekströms Azidzellulose wurde bei der Holzverzuckerung durch starke Schwefelsäure und baldige Wasserfällung als ein Produkt erhalten, welches in Alkali löslich ist und aldehydische Eigenschaften besitzt.

5 g Baumwolle werden dreiviertel Stunden lang mit 18 g Schwefelsäure von 78% H_2SO_4 verrieben, mit 29 ccm Wasser verdünnt und zwischen Leinen abgepreßt. Verreibt man die Masse mit destilliertem Wasser, so erhält man eine kolloide Lösung, die sich ähnlich wie gelöste Guignetzellulose und gelöstes Amyloid verhält. Die Azidzellulose darf nicht über 95° C getrocknet werden.

Verf. haben von den vorbeschriebenen Stoffen die Feuchtigkeit, Kupferzahl, Hydrolysierzahl und die Alkalilöslichkeit bestimmt.

Piest.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8.)

D. R.-P. Nr. 259429 vom 29. X. 11. Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. Mechanisch betriebene Durchziehvorrichtung für das Unterlaggewebe mit darauf mustergemäß aufgetragener loser Linoleumdeckmasse an Inlaidlinoleumpressen. Zusatz zum Patent Nr 258787. Die Einschaltung des Antriebsmotors wird durch ein Schaltwerk bewirkt, dessen Schalthebel in einer Stellung die Stromkreise für den Antriebsmotor und einen den Schalthebel in seine andere Lage ziehenden Elektromagneten mit eingeschaltetem Vorschubgrenzkontakt und in der anderen Stellung die Stromkreise für einen den Schalthebel in seine erste Lage ziehenden Elektromagneten und einen mit Vorschaltwiderstand versehenen Hilfsmotor zum Antrieb einer umlaufenden, im Stromkreis dieses letzteren Magneten enthaltenen Schaltwalze schließt. Die Patentschrift enthält noch weitere Ausführungsformen dieser Einrichtung. K.

D. R.-P. Nr. 263013 vom 21. XII. 1911. (Britisches Patent Nr. 29175/1911.) Alfred Hofmann in Göteborg. Verfahren zur Herstellung von Fußbodenteppichen. Dünne, plüschartige Gewebe oder Samt u. dgl. werden auf der Rückseite zuerst mit einer aus Leim, Phenol, Magnesiumsulfat bestehenden Imprägnierflüssigkeit getränkt, wodurch sie eine brettartige Steifheit erhalten, und dann ein oder mehrere male mit einem Gemisch von Leim und Farbstoff sowie Gerbsäure behandelt, bis die Rückseite einen linoleumartigen Charakter erhält. K.

D. R.-P. Nr 258103 vom 5. XI. 1911. James Allen Ross in Dorchester v. St. A. Papierbogen für Wandbekleidungs- und ähnliche Zwecke. Der Bogen besteht aus Körnern (Sägemehl o. dgl.) enthaltenden und diese bedeckenden Papierrohstoff, so daß die Oberfläche des Papieres eine unregelmäßige oder kieselsteinartige Oberfläche darbietet. K.

D. R.-P. Nr. 259557 vom 27. VII. 1909. Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. Verfahren zur Herstellung von Inlaidlinoleum, bei welchem die Musterteile auf einer Platte zum Muster zusammengelegt und mittels einer Nadelplatte aufgenommen und auf die Jute abgelegt werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Nadel- oder Saugplatte die Musterseite von dem Formtisch zu dem Preßtisch trägt, währenddessen auf dem Formtisch bereits das neue Muster zusammengesetzt werden kann. K.

D. R.-P. Nr. 258787 vom 8. X. 10. Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. Mechanisch betriebene Durchziehvorrichtung für das Unterlaggewebe mit darauf mustergemäß aufgetragener loser Linoleumdeckmasse an Inlaidlinoleumpressen. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Motor zum Antrieb der Durchziehvorrichtung durch einen nach Bedarf einstellbaren Zeitschalter über einen Selbstanlasser eingeschaltet und mittels eines vom Motor betriebenen und durch ein Geschwindigkeitswechselgetriebe einstellbaren Unterbrechers wieder abgestellt wird, so daß der Vorschub des vorbereiteten Linoleums zur Presse, deren Leistung entsprechend, vollständig selbsttätig erfolgt. An einer oder mehreren Stellen des Inlaidarbeitstisches sind zweckmäßig Druckknopf- oder dgl. Schalter angeordnet, um ein zu frühes Aulaufen des Motors verhindern zu können. Am Zeitschalter ist ein Umgehungsschalter vorgesehen, um ein ununterbrochenes Laufen des Motors beim Einziehen einer neuen Unterlaggewebebahn zu ermöglichen. K.

D. R.-P. Nr. 258650 vom 20. IV. 1912. (Britisches Patent Nr. 18825/1912.) Dr. Werner Esch in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer Abart von Linoleum. Man vermischt vulkanisierte Kautschuk-, Guttapercha- oder Balatasubstanz heiß mit Linoleumzement, verleibt dem Gemisch Füll- und Farbstoffe ein und verarbeitet das Ganze wie beim Linoleum weiter.

Französisches Patent Nr. 445865. Walter Kaempfe. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Wachstuch oder dgl. An Stelle der bisher für die Wachstuchfabrikation in Betracht kommenden Sikkativöle werden rohe Fisch- (Walfisch-) öle, die mit überhitztem Wasserdampf behandelt worden sind, verwendet. K.

Britisches Patent Nr. 26959/1911. Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. Plastische Massen für die Linoleum- oder dgl. -Fabrikation. Pulverisierte Reisschalen werden als Ersatz des gepulverten Korks oder Holzes verwendet. K.

Französisches Patent Nr. 446308. Maurice Chaumont. Verfahren zur Herstellung eines Produktes, das bestimmt ist, Wachstuche oder ähnliche Stoffe und selbst das Leder zu ersetzen. Das Produkt wird erhalten aus Schmierseife, Wasser, Leinöl, goudron de Norvège, Mineralöl, Bienenhonig, Rohzucker, Gelatine, Milchpulver, Ammoniak und Glyzerin. K.

Französisches Patent Nr. 447278. Jacques Maurice Théodore Hauvette. Verfahren zur Herstellung von Geweben, bestehend aus Textilfasern und Kautschuk. Jede Faser ist bei diesem Produkt mit Kautschuk umgeben. Zwecks seiner Herstellung werden die Textilfasern in eine Kautschuklösung eingebracht und dann zwischen zwei Zylindern getrocknet K.

Französisches Patent Nr. 456010. Louis Claude Adolphe Motard. Verfahren zur Herstellung geteerter Papiere, Gewebe und Kartons. Man wendet zur Imprägnierung der Stoffe ein Gemisch von Goudron (15 Teile) und Brai (100 Teile) an. K.

Französisches Patent Nr. 456261. Léon Lilienfeld. Verfahren zur Herstellung von Faktisleder. Man imprägniert einen Träger (Gewebe, Papier oder dgl.) mit einem Gemisch von Nitrozellulose oder Zelluloid oder dgl. mit den bei 0° flüssig bleibenden Phenolestern. Oder man läßt aus diesem Gemisch hergestellte Schichten mit solchen aus chinesischem Holzöl, aromatischen Aminen, einem Kondensationsmittel und Viskose abwechseln. K.

Französisches Patent Nr. 447702. Luis Velásquez. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder, das große Widerstandsfähigkeit aufweist. Zellulose wird in Form von Blättern, deren Fasern abwechselnd nach zwei von einander abweichenden Richtungen gelagert sind und deren jedem man eine gewisse Menge harter Stoffe (Carborundum, Sand oder dgl.) einverleibt hat, mit einer harz- und schwefelhaltigen Kautschuklösung behandelt, worauf man das Lösungsmittel entfernt und das Produkt in einem Antoclaven während einiger Zeit einem bestimmten Druck aussetzt. K.

Französisches Patent Nr. 448808. Robert Crépy. Masse zur Herstellung von Faktisleder. Die auf ein Gewebe aufzubringende Masse wird aus einer 10%igen titrischen Leimlösung hergestellt, aus der der Leim mittels einer Benzoin- oder Summach-Tinktur oder mit Formaldehyd gefällt wird. Der Leim wird gesammelt, getrocknet und mit Farbstoffen und Sulforizinat gemischt. K.

Französisches Patent Nr. 449554. Maurice Chaumont Kunstleder. Das Produkt besteht aus einem dichten und widerstandsfähigem Stoff, der mit Gelatine gehärtet, gefärbt und mit Alaun oder einem anderen geeigneten Konservierungsmittel behandelt worden ist. K.

Französisches Patent Nr. 16400. (Zusatz zu Patent Nr. 447701.) Luis Velásquez. Verfahren zur Herstellung von vegetabilischem Leder. Die Zellulose wird nach dem Verfahren des Hauptpatentes behandelt, aber auch noch mit Wasserglaslösung imprägniert. K.

Französisches Patent Nr. 447701. Luis Velásquez. Verfahren zur Herstellung von vegetabilischem Leder. Uebereinandergelegte, kardierte Zellulose, deren Fasern abwechselnd in zwei wenig voneinander abweichenden Richtungen gelagert sind, werden mit einer Schwefel und Harz enthaltenden Kautschuklösung imprägniert, gepreßt, getrocknet, im Antoklaven mit Wasserdampf behandelt und in üblicher Weise weiter behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 60750. Posnansky & Strelitz in Wien. Verfahren zur Herstellung einer wetterbeständigen farbigen Ueberzugsmasse für Deckmaterialien, wie Dachpappe, Jute, Gewebe usw. Stearinpech, Montanwachs und ein geeignetes Färbemittel werden 1½—2 Stunden unter Durchblasen von Luft auf Schmelztemperatur gehalten und dabei innig verrührt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56296. Wenzel Massaa in Pladen am Goldbach (Böhmen). Dachpappe. Die Dachpappe ist mit einem Kautschukfirnis, dem Stearinpech zugesetzt wurde, in üblicher Weise imprägniert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 53026. Arnold Demarta in Freiburg (Schweiz). Stoff bestimmt das Innere von Räumen gegen Feuchtigkeit der Mauern, Plafonds usw. zu schützen. Der Stoff besteht aus geteertem Papier. K.

Schweizerisches Patent Nr. 50462. Bauartikel-Fabrik A. Sichel, Düsseldorf-Rath. Verfahren zur Herstellung wasserdichter Baustoffe. Mehrere Lagen dünner Stoff, z. B. von Geweben, Blenden, Pappe werden auf einem Tische, dessen Platte erwärmt ist, aufeinander geklebt. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 265911 vom 5. I. 1913. Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseformiatlösungen. Man kann Zelluloseformiat in Flüssigkeiten, die es allein für sich nicht zu lösen vermögen, löslich machen, indem man Chloralhydrat oder Chloralkoholat in diesen Flüssigkeiten zur Auflösung bringt. Aus den so gewonnenen Lösungen kann das Zelluloseformiat in beliebiger Form durch Fällmittel als plastische Masse, oder als Faden, als Film oder Lackschicht abgeschieden werden. K.

Französisches Patent Nr. 445638. Louis Emile Nottelle und Robert Emile Eugène Heraud. Verfahren zur Herstellung eines neuen Lackes. Man mischt Zelluloseester (Nitrozellulose, Azetatzellulose usw.) mit Oelen oder Fetten und Gummi. Harz oder anderen ähnlichen Stoffen. Das Produkt kann durch eine Schwefelchlorürlösung vulkanisiert werden. K.

Französisches Patent Nr. 458324. Iudson Albert De Cew. Verfahren zum Konservieren und Feuersichermachen von Holz oder anderen anlogen Stoffen. Man läßt auf das Holz eine Lösung von Sulfitablauge und Kreosot, Rohpetroleum oder Chlorzink oder Quecksilberchlorid oder Kupfersulfat eventuell unter Erhitzen oder Druck einwirken. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60826. Henri Monseur in Angleur bei Lüttich (Belgien). Verfahren zum Imprägnieren zellulosehaltiger Stoffe zum Zwecke ihrer Konservierung. Man imprägniert Holz oder dgl. mit einer ammoniakalischen Metallösung (Kupferhydroxyd, Zinkhydroxyd), der man eine antiseptisch wirkende, Eisen nicht angreifende und in Ammoniak lösliche Säure (Phenol) zugesetzt hat. K

Amerikanisches Patent Nr. 1030909. Guiseppe Antonio Mesturino in Turin. Produkt zum Feuersichermachen und anderen Zwecken. Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Ammonsulfat, Ammonkarbonat, Borsäure, Ammonphosphat, Dextrin und Aluminiumhydroxyd. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1059820. Eduard Rudolph Besemfelder in Charlottenburg. Verfahren zum Trocknen von Holz u. dgl. Man setzt die Materialien zuerst den Dämpfen einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit aus und verdrängt alsdann den Dampf (Kohlenstofftetrachlorid) durch den einer Flüssigkeit von anderem Siedepunkt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1068580. Axel Franck-Philipson in Jackson (Michigan). Verfahren zum Bleichen von Holz. Das Holz wird mit einer ein bleichendes Gas entwickelnden Lösung Wasserstoffsuperoxyd) ausgesetzt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R. Patent Nr. 254042 vom 16. 2. 1911. (Oesterreichisches Patent Nr. 56301) Aktiengesellschaft für Chemische Industrie in Wien. Verfahren zum Undurchlässig- bezw. Wasserdichtmachen von Stoffen jeder Art, insbesondere Geweben, Gespinsten, Strohgeflechten, Leder, Papier, Faserstoffe und dgl. Die Stoffe werden mit Härtungs- oder Fällmitteln (Gerbsäure, Formaldehyd) und sodann mit Leim (Gelatine) behandelt, wobei die an der Oberfläche der Stoffe anhaftende Schicht des Härtungs- oder Fällmittels vor der Behandlung mit Leim oder dgl. entfernt wird, insbesondere durch flüchtiges Abspülen oder mäßiges Erwärmen der Stoffe. K.

D. R. PatentNr 262552 vom 12. 1. 1912. Firma C. Pose in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Imprägniermittels mit Hilfe von Viskose und Kautschuk. Die Bildung der Viskose aus Zellulose läßt man durch Einwirken von Alkalilauge und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Kautschuk und Schwefel vor sich gehen und bringt das erhaltene Produkt zur Emulsion. Eventuell setzt man der erhaltenen Lösung Metallsalze zu. Mit den erhaltenen Produkten imprägniert man Gewebe oder Filz, preßt diese unter Erwärmen und setzt sie alsdann der Vulkanisationstemperatur aus. K.

D. R.-P. Nr. 261921 vom 4. I. 1912. Dipl.-Ing. Erik Mündel und August Kurpneck in Riga, Rußl. Verfahren zur Herstellung gummierter Stoffe. Schwere Kohlenwasserstoffe (Mineralöl, Paraffinöl, Ceresinöl, Ozokerit, Vaseline oder dgl.) werden während des Vulkanisiervorganges dadurch dem Stoff einverleibt, daß sie dem Mittel, durch das die Vulkanisation bewirkt wird (Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel) beigemischt werden. K.

D. R.-Patent Nr. 266957 vom 16. IV. 1912. Thomas Daniel Kelly in Southend-on-Sea, Engl. Verfahren zur Herstellung einer als Gummiersatz oder als Kittmittel brauchbaren Masse. Zur Herstellung dieser Masse wird ein Ausgangsstoff verwendet, der in bekannter Weise aus Torf mit viel Pflanzenschleim, Pflanzensamen, Samenhülsen o. dgl hergestellt wird, indem man diese Stoffe in einem geschlossenen Behälter ohne oder mit Zusatz von Alkali, je nachdem das Rohmaterial schon Alkali enthält oder nicht, in Wasser kocht, bis der flüssige Bestandteil eine salbenartige Konsistenz aufweist, worauf derselbe zweckmäßigerweise von den ungelöst gebliebenen Bestandteilen abfiltriert wird. Das so erhaltene Gemisch, welches im wesentlichen aus Pflanzenschleim und Harz besteht, ist zum großen Teil in Wasser löslich und schon mit vorzugsweise pulverförmigen inerten Füllstoffen vermengt worden, um dasselbe plastisch zu machen und Gegenstände aus demselben herzustellen. Die Herstellung des Produktes geschieht wie folgt. Man nimmt den Ausgangsstoff in nassem oder pulverförmigem Zustande, fügt ungefähr die doppelte Menge pflanzlichen oder mineralischen Oeles hinzu, vermischt die Masse gründlich und erwärmt das Gemisch auf ungefähr 105 bis 372° C. Das Ergebnis ist eine Mischung, welche in Formen gegossen werden kann und nach ihrer Abkühlung gebrauchsfertig ist. Die Oele können roh oder oxydiert sein, bezw.



eine Vorbehandlung mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpeterschwefelsäure erfahren haben. Um aus diesem Stoff einen Ersatz für Gummi zu gewinnen, mischt man dem Gemisch in hei em Zustande 10 bis 30 Prozent Kalk- oder Magnesiumzement zu, wodurch man eine in Wasser unlösliche zähe viskose Masse erhält, die bequem auf Flächen aufgetragen werden kann. Sollen aus dem Stoff Gegenstände hergestellt werden, so wird er in bekannter Weise mit Füllmitteln, wie z B. mit gemahlenem, gebranntem Ton gemischt, welcher die Klebrigkeit oder Zähigkeit desselben zerstört. Dieses Material eignet sich besonders als Bindemittel für gemahlenen Kork.

Britisches Patent Nr. 13 338/1912. Max Hess in Berlin. Schwimmende Kleidung. Man umgibt eine Lage von Kapok auf beiden Seiten mit wasserdichtem Material und füttert mit diesem Produkt Kleider. K.

Britisches Patent Nr. 12 128/1912. John Mendeß in Gravesend. Verfahren, ein Velvet, Plüsch und andere Polstermaterialien staubundurchlässig zu machen. Die Rück- oder Unterseide der Stoffe wird mit einer Schicht von Pyroxylin oder Kollodium überzogen. K.

Französisches Patent Nr. 446 627. Société Leduc, Heitz & Co. Verfahren zur Herstellung von Stoffen für Aeroplanhüllen und dgl. Man bringt auf die Stoffe einen Ueberzug von Zelluloseazetat, Leinölfirnis oder dgl. gemischt mit opaken Farbstoffen. K.

Französisches Patent Nr. 452 684. Adolphe Isidore van Vriesland. Verfahren um die Wiederstandsfähigkeit von Fischnetzen zu erhöhen. Die Netze werden mit Lösungen von Viskose oder Lösungen von Zellulosederivaten oder ähnlich wirkenden Substanzen behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 453 092. Benjamin Dawson Porrit und The North British Rubber Company Limited. Verfahren zur Herstellung von Stoffen für Ballonhüllen und dgl. Man bringt auf die Stoffe ein Gemisch eines Schwermetalloxyds, Schwefel und Kautschuk auf, wodurch sie gegen die Wirkung der aktinischen Strahlen geschützt werden. K.

Französisches Patent Nr. 453 254. Karl Roll. Verfahren zur Herstellung von mit Metallpulver bedeckten Stoffen. Man bringt die Metallpulver mit Hilfe eines nicht oder nur schwer entzündbaren Leimes (Syndetikon) auf die Stoffe auf und überzieht sie alsdann mit einem dünnen Ueberzug eines flüssigen Oeles (Fischöl). K.

Französisches Patent Nr. 445 884. George Malcolm Anderson und Firma: Anderson, Anderson & Anderson Limited. Verfahren zum vollständigen Undurchdringbarmachen von Geweben. Man bringt auf das Gewebe ein Gemisch von Kautschuk und Korkpulver und kalandriert und vulkanisiert ihn sodann. K.

Französisches Patent Nr. 445 885. George Malcolm Anderson und Firma: Anderson, Anderson & Anderson Limited. Verfahren zum Undurchdringbarmachen von Geweben. Zwischen zwei Stofflagen bringt man ein Gemisch von Kautschuk und Korkpulver, kalandriert und vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 446 021. Frau Poutrel geb. Laurence Louvet. Verfahren zur Herstellung wasser- und luftdichter Stoffe. Auf den Fasern der Gewebe wird ein fester Ueberzug einer Metallseife aus Ozokerit, Stearin und einem Metallsalz gebildet. K.

Französisches Patent Nr. 445 175. Chemische Lösungen für verschiedene Zwecke, insbesondere um Gewebe, Fasern, Papier vor oder nach ihrer Verarbeitung gegen Wasser undurchlässig zu machen, ohne daß die Stoffe ihre gesamte Porösität gegen Luft verlieren. Die Lösungen werden aus Aluminiumsulfat und Bleiazetat und Wasser hergestellt. K.

Französisches Patent Nr. 441 496. Nicolas Hornstein und Boris Chapiro. Verfahren zur Verfestigung und zum Undurchdringbarmachen von Geweben und Papier. Man bringt auf dem Stoff oder Papier in der Kälte nach und nach Schichten von vegetabilischem und animalischem Leim, insbesondere solchen aus dem Mehl der Colacasia esculadium und Agar-Agar an. Das so behandelte Gut wird alsdann nach dem Trocknen im Vakuum den Dämpfen von Formaldehyd oder einer Kaliumbichromatlösung und Wasser ausgesetzt, oder noch besser in eine kochende Sodalösung, Gelatinelösung, Natriumsulfatlösung oder Kalziumkarbonat und Wasser gebracht. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58471. Fritz Hesse in Dresden. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Ueberziehen von Faserstoffen mit Klebstoffschichten unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel. Das Gewebe oder der sonstige mit dem Klebemittel in Pulverform zu versehende Stoff wird zwecks Lösung des Klebemittels mit einem durch ein Klebemittel verdickten Lösungsmittel behandelt. Kunstleder wird unter Verwendung von Zelluloid oder Nitrozellulose in Pulverform dadurch erhalten, daß das Leder zwecks Lösung des Zelluloid- oder Nitrozellulosepulvers mit einem durch diese Stoffe verdickten Lösungsmittel behandelt wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56 299. Gottfried Gowlich in Breslau. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Ueberziehen von Faserstoffen mit Klebstoffschichten unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel. Die in bekannter Weise mit einem pulverförmigen Klebemittel versehenen Faserstoffbahnen oder Faserstoffe werden mit flüssigen Lösungsmitteln behandeld und eventuell einer Nachbehandlung mit dampf-, gas- oder nebelförmigen Lösungsmitteln unterworfen. Zwecks Erhöhung der Lösefähigkeit des Lösungsmittels werden die mit flüssigen Lösungsmitteln behandelten Faserstoffbahnen oder Faserstoffe erwärmt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58 797. Karl Wunsch in Kändler bei Limbach (Sachsen). Verfahren und Maschine zur Herstellung sogenannter Doppelklebware. Der eine oder beide der zusammenzuklebenden Stoffstränge wird in beständigem Laufe an einem Wassersprühregen und gleich darauf an einer Einstäubung mit trocknem Tragantpulver vorbeigeführt, dann werden die zu vereinigenden Stoffstränge an einander gelegt und gemeinsam zwischen Druckwalzen hindurchgeführt. Die Maschine besteht aus einer Wassersprühvorrichtung, einer Tragantstreuvorrichtung und einer Walzenanordnung, die derart vereinigt sind, daß zunächst die Leitung wenigstens eines der beiden Stoffstränge mittels der Walzen in ausgespanntem Zustande an der Wassersprühvorrichtung, dann an der Tragantstreuvorrichtung vorbei und schließlich der gemeinsame Durchgang der Stoffe durch die Preßwagen hindurch erfolgen kann. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061 546. Konrad Kather in San Franzisko, Californien. Masse. Man mischt Wasser, Alkohol, Kautschuk, Zucker, Leim, Mehl, Asbest und Alaun und benutzt die Mischung zum Reparieren von Fahrradschläuchen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1064713. Thomas E. Coupe in Toronto, Canada. Masse zum Behandeln des Formsandes. Man mischt das Mehl von Leinsamenkuchen (8%) mit Steinkohle ($^3/_4$%), Kalk (1—5%) und Wasser ($91^1/_4$%). Das Produkt verleiht dem Formsande, bezw. den daraus hergestellten Kernen einen guten Zusammenhang. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1063118. Peter C. D. Castle in St. Margaret's-on-Thames, England. Produkt zum Gebrauch in der Textil- und anderen Industrien. Man behandelt Johannisbrotkerne mit korustischem Alkali (79—90%ig) eine Zeitlang (nicht über 30 Minuten), wäscht sie mit einer etwa 1%igen Boraxlösung, mahlt sie zu Pulver und behandelt dieses Mehl schließlich mit einer Zuckerlösung. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1064769. George Herbert Price in Queenstown, Kapkolonie. Masse zum selbsttätigen Schließen der Löcher in Pneumatiks. Die Masse besteht aus der Milch oder dem Saft der Pflanze der genus Euphorbia (Euphorbia pulvinata), eventuell ein Gemisch mit Glyzerin und Formalin. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1063229. George Upton in Salem, Massachusetts. Verfahren zur Herstellung von Leim oder Gelatine. Man unterwirft den Leimrohstoff der Einwirkung von Hitze und Wasser (Wasserdampf) und trennt dabei gleichzeitig mechanisch den Leim von der Oberfläche der sich lösenden Teile des Stocks und entfernt den gebildeten Leim in dem Maße, als er sich abscheidet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1019909. Alexander T. Moore in New-Orleans (Louisiana). Verfahren zur Behandlung von Stoffen. Um Stoffe wasser- und insektendicht zu machen, imprägniert man sie mit einer Lösung von 5 Gallonen Wasser, und 50 Pfd. (engl.) Kochsalz und taucht sie dann in ein Bad von erhitztem Paraffin. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. 266619 vom 25. XII. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten. Durch das Hauptpatent 265221 ist ein Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten beschrieben, welches darin besteht, daß man der zu vulkanisierenden Masse Piperidin oder seine Homologen zusetzt. Es wurde nun gefunden, daß — wie Piperidin und seine Homologen — auch die Derivate des Piperidins und seiner Homologen mit dem gleichen Erfolge verwendet werden können. Die Benutzung dieser Derivate hat den Vorteil, daß es sich bei ihnen meist um geruchlose oder nur schwach riechende Verbindungen handelt, die in vielen Fällen sich auch noch vor dem flüssigen Piperidin und seinen Homologen durch feste oder kristallinische Form auszeichnen. Beispiel: 100 Teile Parakautschuk werden mit 10 Teilen Schwefel und 1 Teil des bei 172° schmelzenden piperidyldithiocarbamidsauren Piperidins bei 135 bis 145° ($3^1/_2$ Atm.) 15 Minuten vulkanisiert; man erhält so einen gut ausvulkanisierten Weichgummi. Vulkanisiert man nur bei 120 bis 125° ($2^1/_4$ Atm.) während 1 Stunde, so erhält man ebenfalls ein gutes Produkt. Ersetzt man den Parakautschuk durch Plantagenkautschuk oder durch künstlichen Isoprenkautschuk, so erhält man ein ähnliches Resultat. K.

D. R.-P. Nr. 266342 vom 21. IX. 1912. Joseph Theodor Szék in Brüssel. Verfahren zur Herstellung von armiertem Hartgummi. Zweck der Erfindung ist es, einen armierten Hartgummi herzustellen, dessen Bewehrung durch das Vulkanisieren nicht zerstört wird und der demzufolge gegenüber dem gewöhnlichen Hartgummi erheblich bessere Eigenschaften zeigt. Dies wird dadurch



erreicht, daß das Gewebe zuerst mit einem in geeigneter Weise aufgelösten vulkanisierten Asphalt, der verschiedene Zusätze erhalten kann, getränkt wird und hierauf vor dem Verdunsten der Lösungsflüssigkeit mit feingemahlenem Quarzit oder ähnlichen Stoffen bestäubt wird, worauf dann der Gummi aufgebracht und das Ganze vulkanisiert wird. Die Vorbehandlung des Gewebes verhindert dessen Zerstöruug durch die Einwirkung des Schwefels während des Vulkanisierens und schützt das Gewebe gegen Fäulnis, Aufnahme von Feuchtigkeit und sonstige zerstörende Einflüsse. Das als Bewehrung dienende Gewebe kann auch unter Benutzung von Metallfäden hergestellt sein, um ihm eine größere Festigkeit zu geben. Der zur Tränkung des Gewebes benutzte vulkanisierte Asphalt, der in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin oder einem sonst geeigneten Lösungsmittel gelöst werden kann, kann zur Erzielung verschiedener Spezialsorten Zusätze von Teer, Pech, Gummi, Gummiregeneraten, Wachs, Paraffin o. dgl. erhalten. Zur Bestäubung des Gewebes wird Quarzit, Kieselgur, Glaspulver, Talkum o. dgl benutzt. Die nach diesem Verfahren hergestellten Hartgummigegenstände sind von höchster Widerstandsfähigkeit und zeigen vorzügliche Eigenschaften, die bisher zu erreichen unmöglich war. Da erfahrungsgemäß Schildfische, Muscheln, Seetang, Algen o. dgl. an Hartgummi nicht haften, so würde sich der nach dem neuen Verfahren hergestellte Hartgummi, der zu diesem Zweck auf flachem Streckmetall aufgewalzt oder aufgepreßt und mit einer Schicht von vulkanisiertem Asphalt unterlegt sein könnte, auch sehr gut zur Bekleidung der Außenwände von Schiffen eignen. K.

D. R.-Patent Nr. 266887 vom 29. XII. 1912. Orrin A. Wheeler, Edward D. Loewenthal und Berthold Loewenthal in Chicago, V. St. A Verfahren zur Herstellung von Kautschukregeneraten aus zellulosehaltigen Kautschukabfällen. Kautschukabfälle von Schuhen, Radreifen, Schläuchen u. dgl. konnten bisher nur wieder in der Weise nutzbar gemacht werden, daß man die in solchen Abfällen vorhandenen Baumwollfasern entweder von dem Kautschukmaterial mittels eines umständlichen Verfahrens trennte, oder daß man die im Kautschuk vorhandene Zellulose durch Behandlung mit Säuren dem Karbonisationsprozeß unterwarf. Die vorliegende Erfindung bezweckt die Umwandlung der ungetrennten Abfälle in ein nutzbares und für viele Zwecke dem natürlichen Gummi vorzuziehendes Material. Das Verfahren besteht darin, daß man die in bekannter Weise zerkleinerten und pulverisierten Abfälle aus alten Gummischuhen, Radreifen, Schläuchen usw. in eine starke, etwa 20prozentige Lösung von Aetznatron bringt und drei bis fünf Stunden an einem kühlen Ort stehen läßt. Die Masse wird sodann mit Schwefelkohlenstoff im Verhältnis von ungefähr 1 Gewichtsteil auf 10 Teile trockener Gummiabfälle in einem Röhrenofen (Papin-Topf) gebracht, der luftdicht verschlossen und während einer bis fünf Stunden in rüttelnder Bewegung gehalten wird, um die chemische Einwirkung des Aetznatrons und Schwefelkohlenstoffs auf die Zellulose zu nnterstützen und Zellulosexanthogenat in Form einer klebrigen, zähen, zusammenhängenden Masse zu erzeugen. Hierauf wird Wasser in ungefähr gleicher Menge des Gewichtes der trockenen Abfälle zu der Masse in dem Röhrenofen gegeben und unter fortwährendem Rütteln gut mit der Zellulose vermischt Die Masse im Röhrenofen wird sodann erhitzt. Durch den Dampfdruck im umgebenden Heizraum wird der Druck bis auf annähernd 7 kg pro Quadratzentimeter erhöht, welcher Druck im Verhältnis zu der zu behandelnden Masse 15 bis 20 Stunden lang unter fortwährendem oder periodischem Schütteln der Masse aufrechtgehalten wird. Infolge des Erhitzens entsteht im Ofen ein hoher Druck, so daß jedes Teilchen des behandelten Kautschuks vollkommen imprägniert wird. Die Zellulose wird unlöslich in Wasser, und dem Kautschuk wird in Gegenwart von Aetznatron und Schwefelkohlenstoff teilweise der Schwefel entzogen. Die Baumwollfaser wird bei diesem Verfahren ein wertvoller Bestandteil des Regenerats, weil die Behandlung der Zellulose mit dem Lösungsmittel unterbrochen wird, bevor die Zellulose verkohlt und während dieselbe noch in einem zähen und plastischen Zustand ist und sich in diesem Zustand innig mit dem Kautschuk verbindet. Das Produkt hat im wesentlichen die guten Eigenschaften des Rohkautschuks; es übertrifft diesen noch durch größere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Hitze, Oel, Säuren und Alkalien. Da die in dem Abfall enthaltene Zellulose nutzbar gemacht wird, ist der Herstellungspreis des Produktes geringer als bei früheren Verfahren, wo diese Fasern zerstört oder entfernt werden.

D. R.-Patent Nr. 266618 vom 16. XI. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Leverkusen b. Cöln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Hartgummi nahestehenden Produktes. Zusatz zum Patent 255680 Durch Patent 255680 ist ein Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produkts geschützt, welches darin besteht, daß man das durch Einwirkung von basischen Agenzien auf das von Kondakow im Journal für praktische Chemie, Bd. 64, S. 109/110, beschriebene Polymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylbutadiens erhältliche Produkt vulkanisiert. Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung von Piperidin oder seinen Homologen als basische Agenzien besonders guter Hartgummi entsteht. Bemerkenswert ist hierbei, daß man auch bei den Vulkanisationsverfahren, die sonst zum Weichgummi führen, hier einen Hartgummi erhält. Beispiel. 100 Teile Kondakowsches Produkt werden mit 0,75 Teilen Piperidin auf der Walze gemischt, während gleichzeitig oder auch erst nach einiger Zeit 25 Teile Schwefel zugesetzt werden. Die Masse wird darauf 2 Stunden auf 160 bis 165° erhitzt. Man erhält ein vorzügliches hartgummiähnliches Produkt. Verwendet man statt 25 Teile nur 10 Teile Schwefel, so erhält man ebenfalls ein gutes Produkt. Das neue Produkt zeigt, zumal nach der Politur, einen schönen Schildpatteffekt. K.

D. R.-P. Nr. 260515 vom 17. V. 1911. Richard Herbert Parfitt in East Greenwich, Engl. Messerträger zur Verwendung beim Ausschneiden von Mustern aus farbigen Tafeln. Jeder der zu einem Satz von Mustern erforderlichen Messerträger zeigt das gleiche Muster, das aus einem Hauptmuster aus Einzelteilen mehr oder weniger ungleicher Form und aus einem Nebenmuster besteht, das durch die in den größeren Flächen des Hauptmusters angeordneten Hilfsmesser gebildet wird. K.

Britisches Patent Nr. 16352/1912. Samuel Cleland Davidson in Belfast (Irland). Extraktion oder Koagulation der Kautschuks aus dem Latex. Dem Latex (Milchsaft) der Para oder Hevea brasiliensis setzt man eine verseifte ölige Substanz und eventuell Formaldehyd und alkalisch gemachtes Kreosot oder Karbolsäure zu. K.

Französisches Patent Nr. 458216. Francis Edward Matthews, Edward Halford Strange und Henry James Wheeler Bliss. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder diesem analoger Massen. Man mischt die Rohprodukte, gewonnen aus doppelt gebundenen 6 oder weniger Kohlenstoffatome aufweisenden Verbindungen mit Naturkautschuk, Gummi, Kautschukextrakten oder Harzen oder höheren Kautschuks. K.

Französisches Patent Nr. 458036. Emile Jasset, Bernadac und Ferdinand Kowawiche. Verfahren und Vorrichtung zur Fabrikation von künstlichem Perlmuttter. Man stellt Häutcheu aus den verschiedensten Stoffen her und befestigt je zwei, die voneinander durch verschiedene Lichtdurchlässigkeit abweichen, aufeinander, z. B. eine Zelluloid-, Gelatine- oder Kollodiumschicht auf einer aus Alkalisilikat und einem löslichen Kaseinat erhaltenen Schicht. K.

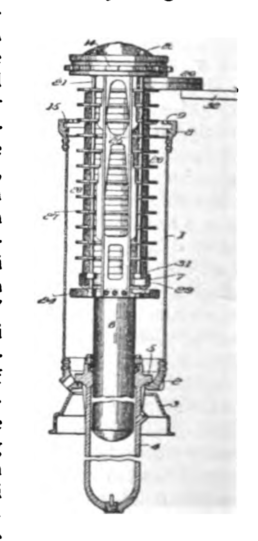
Französisches Patent Nr. 457925 Société Ballaud & Co. Verfahren zur Herstellung von Häutchen (Filmträgern), die unentzündbar, undurchdringbar und billig sind. Man wendet Viskose, Gelatine oder dgl. an und überzieht die Häutchen mit einem Lack von Azetylzellulose oder einem anderen Zelluloseester. K.

Französisches Patent Nr. 457920. Alfred Caubet und Paul Gounon. Künstliche Guttapercha, die bessere Isoliereigenschaft aufweist, als natürliche Guttapercha. Man vereinigt oxydiertes Leinöl und Paraffin und setzt eventuell Schwefel- oder Ebonitpulver zu. K.

Französisches Patent Nr. 17548. (Zusatz zum Patent Nr. 419860.) George Reynaud. Verfahren zur industriellen Herstellung von Kautschuk. Man setzt zu dem pastösen Gemisch von in nichtvulkanisiertem Kautschuk fein verteiltem Schwefel und Schwefelsäure Magnesia und Schwefel und erhitzt auf 100 bis 150° C. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60788. Arthur Heinemann in London. Verfahren, um dem synthetischen Kautschuk die Eigenschaften der dem Natronkautschuk eigenen Elastizität und Dehnbarkeit zu verleihen. Man verleibt dem synthetischen Kautschuk (in Lösung) eine Eiweißsubstanz ein. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1064721. John R. Gammeter in Akron (Ohio). Kesselpresse. Der Kessel 1 ruht mit seinem Boden 2, der den Zylinder 4 der hydraulischen Presse trägt, auf dem Fuß 3 und besitzt oben einen Flansch 8, der mit den bekannten mit Aussparungen abwechselnden nach innen vorspringenden Lappen 9 versehen ist, unter die Lappen 14 an den Kesseldeckel greifen können. Zu diesem Zweck wird der Deckel, nachdem er derart auf den Kessel aufgebracht ist, daß die Lappen 14 durch die Aussparungen am Flansch 8 hindurchgetreten sind, um die Lappenbreite gedreht. Hierzu sind an dem Deckel Zahnsegmente und an dem Flansch in diese eingreifende Zahnräder vorgesehen. Der Deckel ist durch Schraubenbolzen 21 fest mit einer Platte 24 verbunden, welche dem Druckwasserkolben 6 Durchtritt gestattet. Auf die Bolzen sind mehrere Gitter 27 aufgereiht, welche die Vulkanisierformen 20 tragen, sich mit Vorsprüngen in gleichmäßigen Abständen auf die am Kesseldeckel und Platte 24 befestigten Gestelle 25 auflegen, aber nach oben frei beweglich sind, so daß das Zusammenpressen der Formen 20 erfolgen kann. An dem Kopf 7 des Kolbens 6 sind diametral gegenüber zwei Haken 29 fest angeordnet, welche die Bolzen 21 umgreifen können unterhalb eines auf ihnen sitzenden Bundes 31. An dem Kesselmantel vorgesehene Leisten, an denen die Haken bei der Bewegung des Kolbens entlang gleiten, verhindern, daß dieser gedreht werden kann. Bei der Stellung des Kesseldeckels, bei welcher die Lappen 14 sich unterhalb der Aussparungen am Flansch 8 befinden, liegen die



Bunde 31 auf den Haken 29, so daß beim Aufwärtsgange des Kolbens 6 die Platte 24 und damit die ganze Formladung und der Kesseldeckel hochgehoben wird. Dabei legen sich die Gitter 27 auf die Gestelle 25 auf und jede Form kann auf den Tisch 32 geschoben und an ihre Stelle eine andere zur Vulkanisation fertige gebracht werden. Nunmehr senkt man den Kolben 6, bis der Kesseldeckel seine richtige Lage auf dem Flansch 8 eingenommen hat. Wird hierauf der Deckel zur Verriegelung gedreht, dann bewegen sich die Bolzen 21 aus den Haken 29 heraus, so daß die Bunde seitlich von den Haken liegen und bei dem nunmehr erfolgenden Aufwärtshube des Kolbens die Platte 24 nicht mitgenommen wird, der Kopf 7 vielmehr auf die Formen 20 wirkt, sie völlig schließt und gegen den Kesseldeckel preßt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1062912 Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer kautschukartigen Masse. Man polymerisiert ein Gemisch von Erythrenkohlenwasserstoffen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1067856. Ferdinand Gerhard Wiechmann in New-York. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Die Masse besteht aus einem homogenen Gemisch von vegetabilischem Eiweiß (Ueberschuß) und Kautschuk. Eventuell mischt man auch das vegetabilische Eiweiß mit einem Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1068770. Fritz Hofmann in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. Man polymerisiert β-γ-Dimethylerythren in Gegenwart eines Autopolymerisationsproduktes des β-γ-Dimethylerythrens. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1067542. Carl J. Pater in Hartwell (Ohio). Feuer- und wasserfeste Masse. Man mischt Magnesiumsilikat und Natriumsilikat und erhitzt das Gemisch auf 300—700° F. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1067855. Ferdinand Gerhard Wiechmann in New-York Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Man mischt vegetabilisches Elfenbein, Kautschuk und ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Linoleum. Die Rentabilität der deutschen Linoleumindustrie bewegt sich noch immer in aufsteigender Linie. Soweit sich übersehen läßt, hat die Nachfrage auch in diesem Jahre eine Zunahme erfahren; der Absatz im Auslande ist gegen die Vorjahre nicht unbeträchtlich gewachsen. Die Ausfuhrmenge stieg in den letzten beiden Jahren von insgesamt 126336 Doppelzentner in den ersten zehn Monaten des Jahres 1911 auf 158437 Doppelzentner im entsprechenden Zeitraum des laufenden Jahres. Im einzelnen gestaltete sich der Export wie folgt:

Januar-Oktober	1911	1912	1913
Fußbodenbelag, einfarbig, unbedruckt	37749	41197	59728
„ „ bedruckt .	11433	15090	16242
„ mehrfarbig	72843	76720	77342
Linkrusta, Tapeten aus Linoleum etc.	4311	4125	5125

Der Gesamtwert der Linoleumausfuhr betrug im laufenden Jahre 11.72 Millionen Mark gegen 9,60 Millionen Mark in den ersten zehn Monaten 1912. Auf die wichtigsten Absatzgebiete verteilte sich die Ausfuhr in den ersten zehn Monaten der Jahre 1911 bis 1913 in nachstehender Weise.

Januar-Oktober	1911	1912	1913
	Doppelzentner		
Schweiz	19537	20335	20513
Vereinigte Staaten	24797	26143	39388
Niederlande . . .	13362	15837	16144
Schweden . . .	8953	8553	8666
Großbritannien .	10109	6866	10892

Die im laufenden Jahre veröffentlichten Abschlüsse der Aktiengesellschaften geben ein Bild der Ergebnisse des durchaus günstigen Geschäftsjahres 1912. Nach den 7 bis jetzt vorliegenden Bilanzen erhöhte sich das Nominalkapital dieser Unternehmungen im Geschäftsjahr 1912/13 von 22,31 Millionen auf 24,18 Millionen Mark. Die Summe der verteilten Dividende stieg von 2,47 Millionen auf 3,01 Millionen Mark. Das bedeutet eine prozentuale Steigerung von 11,1 auf 12,4 von Hundert. Die Bewegung der Abschreibungen gestaltete sich bei diesen 7 Gesellschaften, wie folgt:

Aktienkapital		Abschreibungen	
in Millionen Mark			
1911/12	1912/13	1911/12	1912/13
22,31	24,18	1,62	1,77

Der Reingewinn stieg in derselben Zeit von 3.97 Millionen auf 4,44 Millionen Mark. Nach den neuesten Situationsberichten aus der Linoleumindustrie bewegte sich der Geschäftsgang auch weiterhin in flottem Tempo, und es ist zu erwarten, daß die auf Erneuerung der Linoleumkonvention abzielenden Verhandlungen über das gegenwärtige Stadium hinaus zu einem günstigen Abschluß gelangen werden.

(„Die Konjunktur.")

Oeltuch- und Linoleumindustrie in den Vereinigten Staaten. Das Census-Bureau in Washington hat einen Bericht über die Oeltuch- und Linoleum-Industrie in den Ver. Staaten in 1909 veröffentlicht, aus welchem u. a. folgendes zu ersehen ist. In diese Industrie werden alle Etablissements gezählt, die sich mit der Fabrikation von Bodenbelag aus Oeltuch und Linoleum (einschließlich von Kork-Teppichen), emaillierten Oeltuchs, für Tischdecken, Regale etc. und für Polsterzwecke usw. beschäftigten. Der Gesamtwert dieser Fabrikate betrug im Jahre 1909 23,339,022 Dollar, wovon 15,550,101 Dollars den Wert des Rohmaterials repräsentieren. Die Oeltuch- und Linoleum-Industrie trug als solche zu der Gesamt-Fabrikation 67,8% bei. Von den in den sämtlichen Etablissements beschäftigten Arbeitern entfielen auf den genannten Hauptzweig der Industrie 81,2%. Die Fabrikation von Oeltuch begann in den Ver. Staaten im Jahre 1807 und der erste im Jahre 1810 erschienene Ausweis konstatierte einen Ertrag von 1,500 Quadrat-Yard zum Werte von 3000 Dollar. Im Jahre 1899 betrug der Import von Oeltuch und Linoleum 416,658 Quadrat-Yards, die einen Wert von 216, 216 Dollar repräsentierten und im Jahre 1907 wurden 7,109,067 Quadrat-Yards importiert zum Werte von 2,313,772 Dollar. Der Import stieg dann in 1910 auf 4,848,615 Quadrat-Yards resp. 1,834,640 Dollar.

(New-Yorker Handelszeitung).

Linoleum und Wachsleinwand in Aegypten (Alexandria). Der Import fiel von 40,521 L. E im Jahre 1911 auf 35,006 L. E. im Berichtjahre; hiervon lieferte England für 27.036 L. E., also den weitaus größten Teil, Oesterreich für 2564 L. E., Belgien für 2596 L. E., Deutschland für 1857 L. E. und den Rest Frankreich und Italien. Abgesehen von der momentanen allgemeinen ungünstigen Lage wäre der hiesige Absatz eher im Steigen, denn da man hier im Sommer der großen Hitze wegen die Teppiche zu entfernen gewohnt ist und andererseits Parkettböden eher selten sind, so erfreut sich der Fußbodenbelag mit Linoleum und Wachstuch einer wachsenden Beliebtheit. In ersterem beherrscht England den Platz, außerdem liefert nur Belgien kleine Quantitäten. Linoleum wird hier in Rollen in den Breiten von hauptsächlich 4 Yards, aber auch von 3 und 8 Yards eingeführt. Auch in Mosaiktuch zum Belegen der Tische ist England der wichtigste Lieferant, dagegen konkurrieren Oesterreich und Deutschland erfolgreich für Musselines und Ducks. Erstere dienen als Futter für Schuhe und Pantoffeln, werden auch als Ursprung für die in Alexandrien und Kairo erzeugten gewöhnlichen Holzkoffer verwendet. Ducks werden im Wagenbau, aber auch für Schilder gebraucht. Musselines und Ducks werden hauptsächlich in den Breiten von 117 und 136 cm in 12 Yards Rollen hier verkauft.

Aus der internationalen Textilosen-Fabrikation. Zum Zwecke der Uebernahme der Textilfabriken Fratelli Borghi in Mailand, der Società Italiana della Tessilosa in Turin, der Manufacture française de Textilose in Paris, The English Textilose Manufacturing limited in Manchester und der Manufacture Belge de Textilose in Brüssel konstituierte sich in Paris mit einem Aktienkapital von 11½ Mill. Frs., erhöhbar auf 20 Mill. Frs., die Société de Textiloses et Textiles. Zum Präsidenten wurde Adolphe Clement Baynard in Paris ernannt. Die Erweiterung der deutschen Textilose-Fabriken ist in Aussicht genommen.

Kunstseide. Die Gesellschaft Soie artificielle de Tubize hat mit dem Viskose-Konzern (Ver. Glanzstoff-Fabriken) ein Abkommen getroffen, das ihr ermöglicht, Kunstseide künftig auch nach dem Viskose-Verfahren herzustellen. — Die gleiche Gesellschaft plant die Errichtung einer neuen großen Fabrik in Holland.

Die **Carl Lindström A.-G.** in Berlin hatte eine Generalversammlung zwecks Erhöhung des Aktienkapitals um 1½ Millionen auf 5 Millionen. Im einzelnen dienen Mk. 600000 neue Aktien mit Dividende ab 1. Juli 1913 zum Erwerb des Vermögens des Dr. Grünbaum & Thomas A.-G. in Berlin als Ganzes unter Ausschluß der Liquidation, weitere Mk. 550000 neue Lindström-Aktien mit Dividende ab 1. Juli 1913 zum Erwerb von Mk. 956000 Aktien der Favorite Record A.-G. in Linden bei Hannover, von Mk. 500000 Geschäftsanteilen der Lyrophonwerke G. m. b. H. zu Berlin und von Mk. 500000 Geschäftsanteilen der Da Capo Record Co. G. m. b. H. zu Berlin, während über die Modalitäten für die restlichen Mk. 350000 neuen Lindström-Aktien die Generalversammlung zu befinden hat. Diese soll gleichzeitig einen Interessengemeinschaftsvertrag genehmigen mit der Beka Rekord-A.-G. zu Berlin, der International Taking Machines Co. m. b. H., Odeon-Werke zu Berlin-Weißensee (an denen Lindström bekanntlich schon beteiligt ist) und den obengenannten drei Gesellschaften.

Hiezu schreibt das „Berl. Tagebl.": Die Fusion der Carl Lindström Akt.-Ges. mit der Dr. Grünbaum & Thomas Akt.-Ges. in Berlin ist nunmehr nach langwierigen Verhandlungen bis auf einige Formalitäten perfekt geworden. Die Lindströmgesellschaft nimmt die andere Gesellschaft auf, erhält damit gleichzeitig sämtliche Anteile der Lyrophon-G. m. b. H. sowie die qualifizierte Mehrheit der Aktien der Schallplattenfabrik „Favorite" in Hannover und der Anteile der Da Capo G. m. b. H. Als Gegenwert gibt die Lindströmgesellschaft 1150 ihrer neu zu emittierenden Aktien. Dieser Betrag ist um 500000 Mk. geringer als ursprünglich geplant war; die Reduktion ist darauf zurückzuführen, daß die Lindströmgesellschaft diejenigen Anlagen der Dr. Grünbaum & Thomas Akt.-Ges., die nicht in den Lindströmkonzern hineinpassen, während der zuletzt gepflogenen Verhandlungen von dem Ankauf ausgeschlossen hat. Da es ferner bei

der ursprünglichen Absicht der Lindströmgesellschaft bleibt, außer den für die Fusion erforderlichen Aktien 350 000 weitere Aktien gegen Barzahlung zu begeben, wird die Lindströmgesellschaft ihr Kapital um **1,5 Millionen Mark,** nicht, wie ursprünglich angekündigt, um 2 Millionen Mark erhöhen. Das Kapital der Gesellschaft wird also nach Durchführung der Transaktion 5 Millionen Mark betragen. — Die Beschäftigung der Gesellschaften des Lindströmkonzerns wird als befriedigend bezeichnet.

Technische Notizen.

Verfahren zur Herstellung von Lacken mit selbständiger Deckung aus Azetylzellulose. Chemische Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul b. Dresden. Deutsche Patent-Anmeldung C. 23158. Klasse 22h. Eingereicht am 7. April 1913, ausgelegt am 14. August 1913. In den Patentschriften 211520 und 211573 wird ein Verfahren zur Herstellung von Lacken mit selbständiger Deckkraft beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man nitrierte oder azetylierte Zellulose in mehreren Lösungsmitteln von verschiedenen Verdünnungs- und Lösungsvermögen auflöst und mit Wasser und evtl. noch mit Oelen oder Fetten versetzt. Nach den Angaben beider Patentschriften erhält man aus Lösungen der Zelluloseester in einem einzigen Lösungsmittel bei Zusatz von Wasser keine brauchbaren Decklacke.

Es wurde nun gefunden, daß speziell solche Azetylzellulosen, welche in Azeton löslich sind, besonders gute Decklacke geben, wenn man sie in einem Lösungsmittel (z. B. Azeton) auflöst und mit geeigneten Wassermengen versetzt. Derartig hergestellte Lacke übertreffen sogar hinsichtlich ihrer Deckkraft die unter Verwendung mehrerer Lösungsmittel von verschiedenen Verdunstungs- und Lösungsvermögen hergestellten Lacke. Zur Verbesserung der Elastizität und Haltbarkeit der Ueberzüge kann man den Lacken die Sprödigkeit herabsetzende Mittel zumischen, z. B. geringe Mengen von Stoffen, welche schwer verdunsten; z. B. Dichlorhydrin, Isobornylazetat usw. Durch Zusatz von Farbstofflösungen oder Bronzen zum Lack lassen sich gleichzeitig beliebige Farbeffekte erzielen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Lacken mit selbständiger Deckkraft, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungen von Azetylzellulose in einem Lösungsmittel mit geeigneten Wassermengen und zweckmäßig unter weiterem Zusatz von die Sprödigkeit herabsetzenden Mitteln versetzt werden.

Es wurde weiter gefunden (Zusatz Anm. 23487), daß selbständig deckende Lacke auch dann erhalten werden, wenn man den Azetylzelluloselösungen an Stelle von Wasser geeignete Mengen eines Stoffes der organischen Reihe zusetzt, der an sich Azetylzellulose nicht löst und dessen Siedepunkt höher als der des angewandten Lösungsmittels liegt. Beispielsweise werden brauchbare Lacke aus Lösungen von Azetylzellulose in Azeton durch Zusatz von Chlorbenzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl und ähnlichen organischen Flüssigkeiten erhalten.

Beispiel:

Man stellt einen Lack her aus:

10 g Azetylzellulose,
55 g Azeton,
9 g Monochlorbenzol,
2,5 g Rizinusöl.

Patent-Anspruch:

Ausbildung des in der Hauptanmeldung C. 23158 IV/22h beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von Lacken mit selbständiger Deckkraft, dadurch gekennzeichnet, daß man zu Lösungen von Azetylzellulose in einem Lösungsmittel an Stelle von Wasser geeignete Mengen eines organischen, Azetylzellulose nicht lösenden Flüssigkeit zusetzt, deren Siedepunkt höher liegt als der des angewandten Lösungsmittels.

Die Oxydation des Kautschuks. Von F. Ahrens, Braunschweig. Die Kolloide im allgemeinen und der Kautschuk, als edelster Vertreter dieser Körpergruppen im besondern, befinden sich in einem sehr labilen Zustande; tief einwirkende chemische und mechanische Veränderungen machten es möglich, das Kautschukkolloid einer blühenden Industrie dienstbar zu machen. Seit vielen Jahren ist die Wissenschaft unablässig bemüht, das teure Kolloid auf synthetischem Wege zu erzeugen, oder das vorhandene Naturprodukt in seinen einzigartigen hervorragenden Eigenschaften, durch genaues Studium seiner Komponenten, noch wertvoller zu machen. Dies Bestreben zeitigte viele Arbeiten — Tatsachen und Hypothesen — und die Wege des Chemikers liefen weit ab von denen des Empirikers. Ersterer sucht durch die chemische Beeinflussung, d. h. durch die Schwefelung oder Vulkanisation, letzterer dadurch zum Ziele zu gelangen, daß er aktiv und passiv sich verhaltende Körper dem Kolloid inkorporiert. Wer einst den Lorbeer ernten wird, bleibt eine Frage der Zeit. Die Frage betreffend der Erhöhung seiner elastischen Eigenschaften und auf diesen fußend die Erweiterung seiner Verwertungsmöglichkeiten ist viel weniger wichtig und die Lösung ungleich leichter, als die Beantwortung der Frage: Welches sind die Wege, um eine größtmögliche Haltbarkeit und chemische Stabilität dem Kolloid zu verleihen? Hic Rhodos — hic salta. — Die folgenden Ausführungen sind vielleicht geeignet, späterhin zur Lösung dieses noch dunkeln Rätsel einige kleine Stützpunkte zu liefern.

Die weitaus größte Aussicht auf Erfolg beim Studium unseres Kolloids bietet wohl nur der reinste und berufenste Vertreter aller Kautschukarten, der aus dem Saft der Hevea brasiliensis gewonnene Para. Seine Reinheit und seine ausgebildeten guten Eigenschaften verdankt der Para dem zum Zweck seiner Gewinnung angewandten Koagulationsprozesse. Die Kautschukmilch oder die Latex ist eine schwach gelbliche, der animalischen Milch ähnliche, etwas stehliche Flüssigkeit mit aromatischem Geruch. Sie fließt aus den künstlich herbeigeführten Verletzungen des Baumes und wird in Gefäßen aufgefangen, um sie darin bis zur Weiterverarbeitung aufzubewahren. Die Latex ist der Entstehungssaft der Pflanze und dient zur Holzbildung. Der Kautschukkohlenwasserstoff befindet sich in stark gequollenem Zustande als kolloider Körper in der Latex auspendiert, während das Serum von gleichem spezifischen Gewicht aus einer Lösung von Salzen und Eiweiß in Wasser besteht. Noch vor wenigen Jahren glaubten einige Forscher annehmen zu müssen, daß das Kolloid im Safte der Pflanze noch nicht fertig gebildet sei oder doch wenigstens sich in gelöstem Zustande darin befinde. Die chemischen Eigenschaften des Serums sowie die stabile Beschaffenheit der Salzlösung lassen einen derartigen Schluß nicht mehr zu. Die genauen Beobachtungen des Verhaltens der Latex an der Luft legen die Vermutung nahe, daß sich das Kolloid zwischen dem Zeitpunkt des Verlassens des Baumes und der vollständigen Verdichtung durch die Koagulation in einem der Zersetzung ähnlichem Zustande befindet. Zur Annahme dieser Vermutung trägt der Umstand bei, daß die Milch sehr schnell in Fäulnis übergeht und daß die Konservierung durch Antiseptica entweder unmöglich oder aber wenn doch, so nur auf Kosten der typischen Eigenschaften des Fertigproduktes möglich ist. Es wurde mehrfach betont, daß der Eintritt der Fäulnis auf den Eiweisgehalt zurückzuführen sei, doch ist dem entgegenzuhalten, daß der starke Salzgehalt die Eiweisfäulnis nicht zuläßt. Bei dem Verderben tritt zum erstenmal die Oxydation deutlich zutage, was von den älteren Forschern auch bestätigt wird. Einige von ihnen gebrauchen in ihren Veröffentlichungen, wenn es sich um die Latex handelt, die Worte „Starke Sauerstoffaufnahme." Man würde nun allerdings sehr leicht die Latex in vollgefüllten, absolut dicht verschlossenen Gefäßen aufbewahren können, um die starke Sauerstoffaufnahme auszuschalten, doch führt dies nicht zum Ziel, was auch verständlich wird, wenn man sich weiter in die Natur der Oxydation, speziell die der Kolloide, vertieft. Es ist sicher, daß das in dem Serum suspendierte stark gequollene Kolloid ein außerordentlich zartes Gebilde ist, was sich, wie alle Körper dieser Gruppe, durch Bildung eines feinen Häutchens auf seiner Oberfläche gegen äußere Beschädigung zu schützen sucht. Diese Schutzhüllenbildung geht aber sehr schnell vor sich und hat ihren Anfang beim Austritt des Saftes aus der Verletzung des Baumes. Gleichzeitig nimmt die Latex Sauerstoff aus der Luft auf. Die Analysen der reinsten Parasorten zeigen immer einen mindestens 2 prozentigen Sauerstoffgehalt und geht hieraus hervor, daß zur Existenz des Kolloids eine gewisse Menge Sauerstoff unbedingt erforderlich ist. Der stark gequollene Kautschuk nimmt nun aus der Milch den Sauerstoff auf und bildet mit demselben unter wahrscheinlicher Vermittlung der im Serum enthaltenen Salz- und Eiweißverbindungen ein feines Häutchen. Es spricht für diese Annahme der Umstand, daß eine Gewichtserhöhung und reichlichere Sauerstoffaufnahme nicht stattfindet. Diese so entstandene Schutzhülle ist noch sehr zart und wenig widerstandsfähig, nimmt jedoch bei der Koagulation durch Wasserverlust immer größere Festigkeit an. Stellt man sich einen Molekularkomplex ($C_{10}H_{16}$) x. mit einem Schutzhüllchen, welches aus demselben Kohlenwasserstoff und einer geringen Menge addierten Sauerstoff besteht, vor, so erscheint die Struktur des fertiggebildeten Kautschuks und seiner veränderten Eigenschaften ganz erklärlich. Schlechtere Kautschuksorten, die von einem Baume von niedriger Kulturstufe, beispielsweise Ficus elastica stammen und deren Milch durch Zusätze von Salzen oder Säuren koaguliert wurde, zeigen an ihrer Oberfläche schon bei kurzem Lagern Spuren von Verflüssigung. Dies ist ein vollgültiger Beweis dafür, daß die Bildung der Schutzhüllen durch den Säurezusatz beeinträchtigt oder teilweise verhindert wurde. Wird ein eben fertiggebildeter Molekularkomplex durch Behandlung mit Säure seiner Schutzhülle beraubt, oder letztere durch mechanische Einflüsse verletzt, so wird das Innere bloßgelegt, dieses nimmt etwas Sauerstoff auf und verflüssigt sich, weil die Hüllenbildung nicht mehr möglich ist, denn es fehlen die zur Bildung notwendigen Bestandteile des Serums.

Die Art der Koagulation bei der Gewinnung des Parakautschuks ist eine außergewöhnlich geschickt gewählte. Sie besteht darin, daß ein Holzscheit oder ein Ruder in die Milch getaucht und und in dem Rauch von angezündeten Colanüssen so lange gedreht und bewegt wird, bis das Wasser verdunstet ist. Die Manipulation wird unzählige Male wiederholt, wodurch sich ein feines Häutchen koagulierten Kautschuks über das andere legt. Dieser Prozeß ist ein außerordentlich langsamer und erfordert größte Geduld und Geschicklichkeit. Wie langsam und mühselig diese Arbeit ist, wird dadurch erhellt, daß die Häutchen Bruchteile von Millimetern sind und daß ein zum Versand kommendes sogenanntes Parabrot oft mehr als zehn Kilo wiegt und einen Durchmesser von oft 400 mm zeigt. Die Behandlung bei der Koagulation ist eine peinlichst saubere und finden



sich auch sehr selten Sand oder Borke zwischen den einzelnen Häutchen eingeschlossen.

Trotz dieser vorsichtigen und der Empfindlichkeit des Kautschuks entsprechenden Behandlung wird eine spätere Oxydation und Verflüssigung nicht ausgeschaltet. Ein Stückchen Para verflüssigt sich in kurzer Zeit unter der Einwirkung der direkten Sonnenstrahlen. Das Licht wirkt hierbei nur als Katalysator, was durch folgenden Versuch, der von verschiedenen Forschern schon vor vielen Jahren ausgeführt wurde, bewiesen wird. Zwei gleiche Proben Paragummi, die noch keine Spuren von Verflüssigung an ihrer Oberfläche zeigten, wurden in weite starkwandige Glasrohre gebracht; eines derselben wurde mit Stickstoff gefüllt und längere Zeit schwach erwärmt, das zweite enthielt Sauerstoff. Beide Rohre wurden zugeschmolzen und dann direktem Sonnenlicht einige Wochen ausgesetzt, wobei sich zeigte, daß die im Stickstoffröhrchen eingeschlossene Probe unverändert blieb, während die in Sauerstoff aufbewahrte Probe starke Anzeichen beginnender Oxydation und Verflüssigung an der Oberfläche zeigte. Dieselben Proben, unter Lichtabschluß aufbewahrt, zeigten keine Veränderungen. Bei der Behandlung von frischem Para mit aktivem Sauerstoff und ultravioletten Lichtstrahlen tritt eine Veränderung nach wenigen Stunden deutlich zutage.

Die Oxydationserscheinungen am gequollenen Kolloid sind naturgemäß besser wakrnehmbar als am ausgetrockneten zähen Parakautschuk. Eine ausgesprochene Struktur, die eigentlich nur dem Para zukommt und welche durch die am besten ausgebildeten Schutzhüllen ihre Erklärung findet, ist die Ursache, daß Lösungen oder Quellungen des Paras der Oxydation viel weniger zugänglich sind als solche von anderen Kautschuksorten. Die viel größere Viskosität solcher Quellungen ist ein weiterer Beweis für die geringere Oxydationsempfindlichkeit. Ein von mir schon an anderer Stelle beschriebener Versuch zeigt das Auftreten geringer Viskosität bei größter Empfindlichkeit gegenüber Licht und Sauerstoff bei mechanisch zerstörter Struktur und somit auch mechanischer Molekularzerstörung. Von zwei gleichen Proben eines einwandfreien Parastückes wurde die eine viele Stunden zwischen heißen Walzen so lange geknetet, bis sie fensterkittartige Eigenschaften annahm. Beide Proben ließ man dann in gleichen Mengen Benzin quellen und es zeigte sich, daß die nicht geknetete Probe, das heißt diejenige, welche vor jeder mechanischen Veränderung vor dem Quellenlassen geschützt wurde, eine bedeutend größere Viskosität zeigte als die geknetete Probe. Nach einigen Wochen der Aufbewahrung am Sonnenlicht war die geknetete Probe dünnflüssig wie eine dünne Harzlösung geworden, während die Probe mit erhaltener Struktur nur geringe Veränderung in der Viskosität zeigte. Ein weiterer Versuch, zu welchem ich verleitet wurde, den Grad der Klebrigkeit von geknetetem und ungeknetetem Para festzustellen, zeigt die Empfindlichkeit des Kolloids dem Sauerstoff gegenüber bei gleichzeitiger katalytischer Lichtwirkung. Auf eine Glasplatte wurde eine in der Dunkelkammer hergestellte Paralösung gegossen, das Lösungsmittel verflüchtigt, so daß der Kautschuk ein sehr feines Häutchen bildete. Diese Platte wurde nun unter einem photographischen Negativ einige Stunden belichtet und darauf sehr feiner Lampenruß vorsichtig gegen die Platte verstäubt. Die stark belichteten Partien der Platte waren klebrig geworden und hielten große Mengen Ruß fest, während auf den nicht belichteten Partien der Ruß nicht haften blieb, sondern sich durch einen leichten Luftzug wieder entfernen ließ. Das Bild erschien gut erkennbar und waren die Uebergänge von Licht in Schatten oft scharf abgegrenzt.

Der Nachweis der Oxydationsempfindlichkeit beim Kautschuk ist verhältnismäßig leicht zu führen, während dasselbe beim vulkanisiertem Gummi sich schwieriger gestaltet. Durch die Schwefelung des Kautschukkohlenwasserstoffes wird derselbe gegen den Luftsauerstoff bedeutend widerstandsfähiger gemacht, seine guten Eigenschaften wie Zug- und Druckelastizität werden wie die Resistenz gegen höhere und tiefere Temperatur, zu einer Vervollkommnung und auf eine Höhe gebracht, die seine Verwendung erst ermöglicht.

Um den Gummi, resp. seine Eigenschaften einem bestimmten Zweck oder Verwendungsgebiet anzupassen, werden demselben anorganische und organische Substanzen einverleibt. Reiner Kautschuk mit einem hinreichenden Schwefelzusatz und richtig gewählter Vulkanisationstemperatur ist der Oxydation viel weniger leicht unterworfen, als eine Mischung von Gummi, Schwefel und chemisch aktiven Substanzen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß saure und sauerstoffhaltige anorganische Körper, die zur Schönung zugesetzt wurden, das Verderben außerordentlich zu beschleunigen vermögen. Man hegte noch vor kurzem die Meinung, daß der überschüssig zugesetzte, also mechanisch gelöste und nicht chemisch gebundene Schwefel, vermöge seiner Oxydationsfähigkeit, namentlich in feinst verteiltem Zustande, die saure Reaktion und das Verderben des Gummis nicht nur einleite, sondern befördere. Neuere Forschungen und augenfällige Erscheinungen an Gummiprodukten lassen erkennen, daß diese Meinung eine sehr irrige ist. Es hat sich viel mehr gezeigt, daß der überschüssig zugesetzte Schwefel auf der Oberfläche langsam ausschwitzt und ein feines Häutchen bildet, was nachgewiesenermaßen den betreffenden Gummiartikel vor dem vorzeitigen Verderben sicher schützt. Durch Zusatz von regeneriertem Altgummi und von solchen Sorten, die vermittels Alkali devulkanisiert wurden, erzielt man immer einen Schwefelausschlag.

Das Verderben der Gummiwaren wird äußerlich, entweder durch Erweichung oder aber durch Hart- und Brüchigwerden an der Oberfläche bemerkbar. Ein saurer Geruch beweist die Abspaltung oxydierter Gase, als welches wohl meist Schwefelwasserstoff in Betracht käme. Die Oxydation desselben zu schwefliger Säure, oder dieser zu Schwefelsäure, wäre schon allein imstande, die Oberfläche brüchig zu machen. Dies alles würde jedoch noch nicht beweisen, daß die Brüchigkeit oder das Entstehen feiner Haarrisse auf Oxydation des Kolloides zurückzuführen sei. Es erscheint eher das Gegenteil, nämlich daß Sauerstoff aus dem Gummi eleminiert würde. Eine Gewichtszunahme infolge Adsorption ist nicht festzustellen, weil die Oxydation beim Kolloid eine autokatalytische ist. Anzunehmen ist, daß ein, von einer Schutzhülle umgebenes Kautschukkügelchen, durch eine Verletzung, worunter auch das starke Kneten zwischen heissen Walzen zu verstehen ist, ein oder mehrere Molekularkomplexe teilweise von der Schutzhülle befreit und bloßgelegt werden, wodurch sie mit dem Luftsauerstoff in Berührung kommen, einen kleinen Teil desselben adsorbieren und sich verflüssigen. Die verflüssigten Teile geben ihren Sauerstoff dann in das Innere der Kügelchen weiter um dieses auch zu verflüssigen und sich selbst zu reduzieren. Auf diese Weise wäre der Ausfall der Gewichtszunahme zu erklären.

Sicher ist, daß das Verderben der Gummiwaren nur in einer Sauerstoff führenden Atmosphäre möglich ist und zwar nur bei Gegenwart chemisch wirksamer Lichtstrahlen. Man kann das Verderben durch Oxydation künstlich hervorrufen und zwar schon in einigen Stunden, wenn man ein Gummistückchen in der Wärme mit Sauerstoff behandelt. Diese Beobachtung hat dazu geführt, die Gummiprodukte schnell zu zerstören, um aus der Zeit bis zum vollständigen Zerfall auf die Haltbarkeit des betreffenden Produkts zu schließen. Der wenig geeignete Sauerstoff wurde durch aktiven Sauerstoff (Ozon) ersetzt und als Katalysator die ultravioletten Strahlen einer Quecksilberdampflampe benutzt. Die vollständige Zerstörung erfolgt bei einer ca. 30% Ozon-Sauerstofflösung binnen weniger Minuten. Verschiedene Proben der zu prüfenden Gummiartikel werden gleichzeitig in eine mit Ozon gefüllte Glasglocke gebracht und belichtet. Die der Oxydation und dem Verderben am meisten zugängliche Probe wird in kürzester Zeit, die widerstandsfähigen Proben erst nach vielen Minuten angegriffen.

Um nun den Gegenständen eine möglichst lange Lebensdauer zu verleihen muß man versuchen, dieselben gegen den Luftsauerstoff oder gegen Lichtstrahlen zu schützen. Ersteres gelingt teilweise dadurch, daß man den Kautschuk maskierende Substanzen z. B. Paraffin inkorporiert oder die Produkte damit übersieht. Ein voller Erfolg würde allerdings erst gewährleistet sein, wenn man dem Kolloid restlos seine Eigenschaft nehmen würde, sich durch Einwirkung von Luft und Licht zu oxydieren.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

29 b. St. 18576. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films usw. aus Viskose. — Dr.-Ing. Franz Steimmig, Hannover. — 4. VI. 13.

12 b. B. 69304. Verfahren zur Herstellung von Formylazetylzellulose. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin und Dr. E. Bronnert, Dornach i. E. — 26. X. 12.

22 h. C. 22873. Verfahren zur Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. — 25. XI. 12.

23 a. B. 68533. Verfahren zur Gewinnung von hellem und fast geruchlosem Tran. — Dr. Friedrich Bergius, Hannover. — 20. VIII. 12.

29 a. K. 52056. Vorrichtung zum Auswaschen von aufgespulter Kunstseide. — Fa. Fr. Küttner, Pirna a. d. E. — 20. VII. 12.

29 b. S. 35112. Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose-Kunstseide. — Cecil Shrager, London und Robert Denis Lance, Vernouillet, Seine et Oise. — 13. IV. 12.

Mit der vorliegenden Nr. 24 beendet die Zeitschrift **„KUNSTSTOFFE“** ihren **III. Jahrgang.**

Wir bitten diejenigen Abonnenten, welche die Zeitschrift ohne unsere Vermittlung durch die Post beziehen, ihre Bestellung sogleich nach Empfang dieses Heftes zu erneuern, da die Post ohne Bestellung nicht liefert.

Abonnenten, welche die Zeitschrift durch den Buchhandel oder direkt vom Verlage beziehen, erhalten sie auch ohne Bestellung weiter; das Abonnement läuft wenn nicht acht Tage vor Beginn des Halbjahres die Abbestellung erfolgt, stillschweigend weiter.

München. **J. F. Lehmann's Verlag.**

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

